

**AUFBAU UND ERPROBUNG EINES
KAPILLARWELLENSPEKTROMETERS
ZUM STUDIUM VON FLÜSSIGKEITSGRENZFLÄCHEN.**

**UNTERSUCHUNGEN AN EINEM
WASSER-ÖL-TENSID-SYSTEM**

DISSERTATION

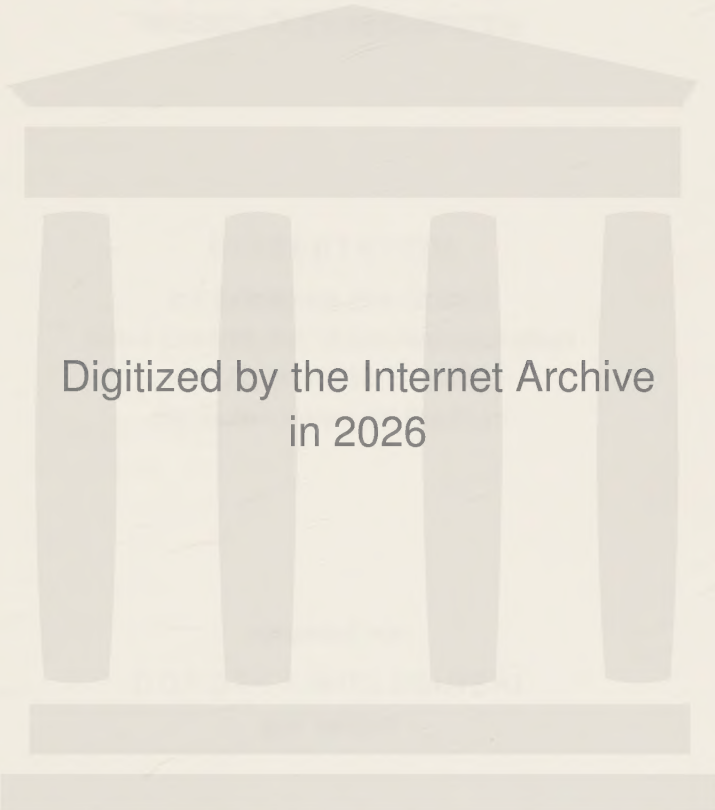
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

DOROTHY WIELEBINSKI
aus Velbert

Bochum, Juni 1987





Digitized by the Internet Archive
in 2026

**AUFBAU UND ERPROBUNG EINES
KAPILLARWELLENSPEKTROMETERS
ZUM STUDIUM VON FLÜSSIGKEITSGRENZFLÄCHEN.
UNTERSUCHUNGEN AN EINEM
WASSER-ÖL-TENSID-SYSTEM**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

DOROTHY WIELEBINSKI
aus Velbert

Bochum, Juni 1987

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung

1 EINLEITUNG	1
1.1 Kurze Übersicht über die historische Entwicklung der Meßmethode	1
1.2 Aufgabenstellung	5
2 MESSMETHODE	8
2.1 Grundlagen	8
2.1.1 Dispersionsgleichung und daraus abgeleitete Spektrrentypen	8
2.1.2 Streulichintensität und Detektionsebenen	16
2.1.3 Light-beating Spektroskopie	23
2.1.3.1 Homodyndetektion	26
2.1.3.2 Heterodyndetektion	28
2.2 Aufbau des Kapillarwellenspektrometers	31
2.2.1 Schwingungsisolierung	31
2.2.2 Optische Anordnung	33
2.2.3 Meßzelle	34
2.2.4 Detektions- und Analyseneinheit	37
2.3 Rechnerprogramme	41
3 PHASENVERHALTEN UND GRENZFLÄCHENSpannung	43
3.1 Phasenverhalten von Systemen des Typs Wasser-Öl- nichtionisches Tensid	43
3.1.1 Wasser-nichtionisches Tensid	45
3.1.2 Wasser-Öl- C_nE_m	48
3.1.3 Empirische Gleichungen zur Bestimmung der Temperaturlage des Dreiphasengebietes	53
3.2 Verlauf der Grenzflächenspannung in Dreiphasengebieten	57

4 EXPERIMENTELLES UND MESSERGEBNISSE	61
4.1 Substanzen	61
4.2 Vorbereitung der Tensidlösungen	61
4.3 Zusatzmessungen	63
4.3.1 Dichten und Viskositäten	63
4.3.2 Konzentrationsbereich des Dreiphasengebietes	64
4.3.3 Bestimmung des q-Wertes	65
4.4 Durchführung einer Messung	66
4.5 Ergebnisse	68
4.5.1 Aceton und Isopentan	68
4.5.2 Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$	73
4.5.2.1 Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur	73
4.5.2.2 Reaktion des Systems auf Temperatur- und Konzentrationsänderungen	79
4.5.2.2.1 Aufheiz-Experiment	79
4.5.2.2.2 Abkühl-Experiment	82
4.5.2.2.3 Verdampfungseinfluß	84
4.5.2.2.4 Salzzugabe	85
5 AUSWERTUNG	87
5.1 Näherungsgleichungen	87
5.1.1 Aperiodisch gedämpfte Kapillarwellen ($Y \leq Y_g$)	87
5.1.2 Periodisch gedämpfte Kapillarwellen ($Y > Y_g$)	89
5.1.2.1 Flüssig-Gas-Näherung	90
5.1.2.2 Flüssig-Flüssig-Näherung	91
5.2 Auswertung der gemessenen Spektren	95
5.2.1 Oberfläche von Aceton und Isopentan	95
5.2.2 Grenzfläche im System Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$	98
5.2.2.1 Temperaturbereich $297.1\text{ K} \leq T \leq 303.9\text{ K}$	98
5.2.2.2 Temperaturbereich $293.2\text{ K} \leq T \leq 295.3\text{ K}$	103

6 FEHLERBETRACHTUNG	107
6.1 Systematische Fehler	107
6.1.1 Instrumentelle Verbreiterung	107
6.1.2 Krümmung der I-g- bzw. I-I-Grenzfläche	110
6.1.3 Homodynanteil	113
6.1.4 Einstellung der elektronischen Filter	115
6.1.5 Niederfrequente Störungen	117
6.2 Statistische Fehler	118
 7 DISKUSSION	 120
7.1 Zeitverhalten der Grenzflächenspannung nach einer Störung des Gleichgewichts	120
7.2 Verlauf der Grenzflächenspannung bei Annäherung an das Dreiphasengebiet	121
 Ausblick	 126
Literaturverzeichnis	129
Anhang	134

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues optisches Meßverfahren – Kapillarwellenspektroskopie – zur Untersuchung von Flüssig-Gas- (l-g-) Oberflächen bzw. Flüssig-Flüssig- (l-l-) Grenzflächen aufgebaut. Mit dieser Meßtechnik können Flüssigkeitsgrenzflächen berührungslos und störungsfrei untersucht werden, d.h. das System liegt während einer Messung im Gleichgewichtszustand vor. Die Kapillarwellenspektroskopie erwies sich als sehr gut geeignet, um physikalisch-chemische Vorgänge zu beobachten, die unmittelbar an einer l-l-Grenzfläche ablaufen. Dies ist mit anderen Methoden nicht möglich.

Das Meßprinzip basiert darauf, daß thermische Kapillarwellen an einer Flüssigkeitsgrenzfläche zu einer Modulation eines einfallenden Laserlichts führen. Das von einem Photomultiplier registrierte fluktuierende Streulicht wird von einem mikroprozessorgesteuerten Signalanalysator weiterverarbeitet und aus dem resultierenden Photostromleistungsspektrum können dann, ausgehend von hydrodynamischen Betrachtungen, Aussagen über physikalische Eigenschaften des Systems (wie z.B. die Grenzflächenspannung) erhalten werden. Der Aufbau des Kapillarwellenspektrometers und das Meßprinzip werden ausführlich erläutert.

Da die Kapillarwellenspektroskopie derzeit weder eine ausgereifte noch eine weitverbreitete Routinemethode zur Messung von l-l-Grenzflächenspannungen darstellt und in unserem Institut keine Erfahrungswerte bezüglich dieser Meßtechnik vorlagen, sollten in dieser Arbeit vor allem methodische und theoretische Probleme am Beispiel eines ausgewählten flüssigen Dreikomponenten-Systems diskutiert und gelöst werden. Die Apparatur ist zur Messung der Grenzflächenspannung in Systemen des Typs Wasser - Öl - nichtionisches Tensid vorgesehen. Daher wurde auch ein derartiges System ausgewählt, um das Meßverfahren genau kennenzulernen. Es wurde das System Wasser-Dekanol-Dodecyltetraglykolether untersucht, welches ein schmales Dreiphasentemperaturintervall (etwa zwischen 290 K und 293 K) aufweist. Die Kapillarwellenspektroskopie wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals zur Messung der l-l-Grenzflächenspannung bei An-

näherung an ein Dreiphasengebiet mit schmalen Existenzbereich eingesetzt. Das oben aufgeführte System wurde bei konstanter Zusammensetzung mit einer Bruttokonzentration des Tensids knapp oberhalb des Dreiphasengebietes im Temperaturbereich zwischen ca. 293 K und 304 K untersucht. Für verschiedene Meßreihen wurden ausgehend von höheren Temperaturen bis an das Dreiphasentemperaturintervall heran Kapillarwellenspektren der Flüssigkeitsgrenzfläche aufgenommen. Zwischen 293 K und 295 K wurde eine grundsätzlich andere Spektrenform gefunden (Lorentz-förmig ab 0 Hz abfallendes Signal) als zwischen 297 K und 304 K (Spektren mit Peakmaximum). Die erhaltenen Signale lassen sich gut mit den aus der Hydrodynamik berechneten theoretischen Spektrenformen beschreiben. Zur quantitativen Analyse der Spektren wurden auf der Grundlage der Herpin-Meunier-Dispersionsgleichung Auswertemethoden entwickelt, welche für diese verschiedenen Spektrenformen konsistente Ergebnisse lieferten.

Der Wert der Grenzflächenspannung σ ändert sich im betrachteten Temperaturintervall um zwei Größenordnungen (etwa um den Faktor 300, von $\sigma \approx 2.2 \text{ mN m}^{-1}$ bei ca. 304 K bis $\sigma \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ mN m}^{-1}$ bei 293 K). In der Nähe des Dreiphasengebietes (etwa zwischen 293 K und 295 K) läßt sich der Verlauf der Grenzflächenspannung σ mit einem einfachen Potenzgesetz

$$\sigma = \sigma_0 (T - T_m)^\mu$$

beschreiben, wobei T_m die mittlere Temperatur des Dreiphasenintervalls darstellt. Für den Exponenten μ erhält man den Wert 2.3, was in etwa dem theoretischen Wert bei Annäherung an einen I-I-I-trikritischen Punkt entspricht ($\mu_t = 2$). Daher wird die oben angegebene Gesetzmäßigkeit in der vorliegenden Arbeit mit "quasitrikritisch" bezeichnet. Eine analoge Analyse von Literaturdaten ergab, daß dieses Potenzgesetz auch bei anderen Tensidsystemen erfüllt ist und sich Systeme des hier betrachteten Typs damit klassifizieren lassen.

Zusätzlich zur Messung der Grenzflächenspannung wurde das Verhalten der I-I-Grenzfläche nach einer einmaligen bzw. während einer kontinuierlichen Störung des Gleichgewichts untersucht. Das System folgt einer Temperaturänderung augenblicklich, und unab-

hängig von der Ausgangstemperatur kann ein Aufheiz-/Abkühlvorgang beliebig oft wiederholt werden. Nach einem Konzentrationssprung (hier: Zugabe einer gesättigten NaCl-Lösung) wurde eine langsame, vermutlich diffusionskontrollierte Zunahme der Grenzflächenspannung festgestellt.

Obwohl die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Meßanordnung bezüglich der Laserleistung und Dimensionierung der Meßzelle für die Messung kleiner I-I-Grenzflächenspannungen ausgelegt war, konnten auch Flüssig-Gas- (I-g-) Oberflächen untersucht werden (Aceton, Isopentan). Mit den dabei erhaltenen Ergebnissen konnte eine theoretisch vorhergesagte Beziehung zwischen der Peakfrequenz des Leistungsspektrums und der Wellenzahl der betrachteten Kapillarwelle bestätigt werden. Zur quantitativen Auswertung der Oberflächenspannungsmessungen ist jedoch eine Korrektur der Signale hinsichtlich der Apparatefunktion und der damit verbundenen instrumentellen Verbreiterung erforderlich.



1 EINLEITUNG

1.1 Kurze Übersicht über die historische Entwicklung der Meßmethode

Flüssigkeiten zeigen an der Oberfläche eine "Gestaltelastizität", d.h. sie sind bestrebt, eine erlittene Gestaltänderung rückgängig zu machen und plane Oberflächen zu bilden. Eine Störung kann daher an der Oberfläche von Flüssigkeiten Oberflächenwellen (allgemein: Wellen an der Grenze zweier Medien) erzeugen. Diese Oberflächenwellen entstehen durch Auslenkung senkrecht zur Ebene der Oberfläche, sie sind daher Transversalwellen (die Amplitude der Wellen steht senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung der Welle), während bei Longitudinalwellen die Bewegung der Flüssigkeitselemente und die Fortpflanzung der Welle die gleiche Richtung haben (z.B.: Schallwellen sind longitudinale Wellen). Im Innern einer Flüssigkeit treten nur Longitudinalwellen auf.

Bei den Wellen auf Flüssigkeitsoberflächen muß man zwischen Schwerewellen und Kapillarwellen unterscheiden. Im Falle der Schwerewellen dominieren die Massendichte der Flüssigkeit und die Erdbeschleunigung als rücktreibende Kräfte, im Falle der Kapillarwellen hingegen überwiegt der Einfluß der Oberflächenspannung. Lord Kelvin [1] leitete 1871 eine Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit c , der Wellenlänge λ und der Frequenz ν von transversalen fortschreitenden Oberflächenwellen von Flüssigkeiten her:

$$c^2 = \nu^2 \lambda^2 = g \frac{\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\sigma}{\rho} \quad (1-1)$$

mit σ = Oberflächenspannung
 ρ = Massendichte der Flüssigkeit
 g = Erdbeschleunigung

Mit der Wellenzahl $q = 2\pi/\lambda$ erhält man daraus als einfache Bestimmungsgleichung für die Oberflächenspannung:

$$(2\pi v)^2 = gq + \frac{\sigma q^3}{\rho}$$

Der erste Term in Gleichung (1-1) beinhaltet die Geschwindigkeit der Gravitations- oder Schwerewellen, der zweite die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Kapillarwellen, welche eine anomale Dispersion zeigt (die Geschwindigkeit nimmt mit zunehmender Wellenlänge ab). Oberhalb einer substanzspezifischen Wellenlänge $\lambda_{\min}$

$$\lambda_{\min} = 2\pi \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$$

liegen Schwere- und unterhalb Kapillarwellen vor. Bei $\lambda_{\min}$ hat die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Oberflächenwelle ihren kleinsten Wert ($c_{\min}$).[§]

Kapillarwellen können durch äußere Anregung der Oberflächen erzeugt werden. Für eine konstante Anregungsfrequenz v kann die damit verknüpfte Wellenlänge λ mikroskopisch bestimmt werden. Ist zusätzlich die Dichte der Flüssigkeit bekannt, so läßt sich der Wert der Oberflächenspannung mittels Gleichung (1-1) berechnen. Bei der Arbeit von Grunmach [2] (1902) erfolgte eine gezielte Anregung mit Hilfe von Stimmgabeln. Grunmach gibt für seine Messungen an reinen Wasser- und Ethanoloberflächen eine Reproduzierbarkeit von ca. $\pm 3\%$ an. Das Grundprinzip der externen Anregung von Kapillarwellen ist auch heute noch gebräuchlich. Nagarajan, Webb und Widom [3] verwenden einen elektrostatischen Wellengenerator und bestimmen die Wellenlänge aus dem Beugungsmuster des von der Oberfläche reflektierten Laserstrahls.

Eine grundsätzlich andere Untersuchungsmethode ist auf die Beobachtungen von Smoluchowski [4] und Mandelstam [5] zurückzuführen. Sie erkannten, daß eine Flüssigkeitsoberfläche eine natürliche Rauigkeit aufweist, die auf thermischen Anregungen beruht. Die Amplitude dieser thermischen Kapillarwellen ist sehr gering (ca. 1 nm). Neben dem normal reflektierten Licht (bei einer vollkommen glatten Fläche) wird daher ein allerdings sehr geringer Teil des einfallenden Lichtes diffus gestreut. Die orts- und zeitabhängige Amplitudenfunktion der thermischen Fluktuationen $\zeta(r,t)$ kann als Überlagerung einfacher

§: für Wasser beträgt der Wert von $\lambda_{\min}$ ca. 0.017 m und der Wert von $c_{\min}$ ca. 0.23 m s^{-1}

Oberflächenwellen mit verschiedener Wellenlänge λ bzw. Wellenzahl q dargestellt werden:

$$\zeta(r,t) = \sum_q \zeta_q(t) e^{iqr}$$

Jede Kapillarwelle stellt eine Fourierkomponente ζ_q dar und kann als sinusförmiges Beugungsgitter mit der Gitterkonstanten $2\pi/q$ aufgefaßt werden. Das Zeitverhalten der Wellenamplitude kann mit der Amplituden-Autokorrelationsfunktion[§] $G_q(\tau)$ beschrieben werden:

$$G_q(\tau) = \langle \zeta_q^*(t) \zeta_q(t+\tau) \rangle$$

Einer bestimmten Autokorrelationsfunktion $G_q(\tau)$ entspricht ein bestimmtes Leistungsspektrum (spektrale Dichtefunktion) $P_q(\nu)$. Für eine aperiodisch gedämpfte Schwingung ergibt sich ein um 0 Hz zentriertes Spektrum. Eine exponentiell gedämpfte Sinusschwingung der Frequenz ν liefert im Frequenzbereich ein Signal mit einem Peakmaximum bei dieser Frequenz und einer Halbwertsbreite (HWHH = half width at half height), die der Abklingkonstanten des Zeitsignals entspricht (siehe dazu auch Abb. (2-7) und Abb. (2-8)). Mit der klassischen Hydrodynamik können Beziehungen für die Autokorrelationsfunktion und das damit verbundene Leistungsspektrum der Wellenamplituden von Kapillarwellen hergeleitet werden (siehe Kapitel 2.1.1).

Beim Studium thermischer Kapillarwellen wird die Wellenzahl bzw. die Wellenlänge der Kapillarwelle durch die Experiment-Geometrie vorgegeben und das Streulicht spektroskopisch untersucht. Man beobachtet entweder eine Frequenzverschiebung oder -verbreiterung der optischen Linie. Eine genaue Analyse des von einer I-g- bzw. i-I-Grenzfläche gestreuten Lichtes wurde erst durch die Entwicklung einer kohärenten Lichtquelle, des Lasers, ermöglicht. Parallel dazu erschienen ebenfalls in den 60er Jahren grundlegende theoretische Arbeiten von Levich 161, Lucassen-Reynders und Lucassen 171 über die Eigenschaften von Kapillarwellen und den Einfluß verschiedener Größen wie Filmelastizität und -viskosität auf das Spektrum. Die ersten Messungen mit der Kapillarwellenspektro-

§: Die Autokorrelationsfunktion einer zeitabhängigen Größe $A(t)$ ist definiert als $\Gamma_A(\tau) = \langle A^*(t) \cdot A(t+\tau) \rangle$ | 81, $\langle \dots \rangle$ zeitlicher Mittelwert, $A^*(t)$ ist die zu $A(t)$ konjugiert komplexe Größe. Sie beschreibt, wie Werte von A zu verschiedenen Zeiten t und $t+\tau$ korreliert sind.

skopie wurden von Katyl und Ingard 191 vor etwa 20 Jahren durchgeführt. Heute können mit dieser Technik viele physikalische Größen bestimmt werden, z.B.:

- Oberflächenspannung nahe dem kritischen Punkt von reinen fluiden Stoffen 1101
beim Übergang nematisch-isotrop in flüssig-kristallinen Systemen 1111
- Grenzflächenspannung in binären Mischungen nahe dem kritischen Entmischungspunkt 1121
- Eigenschaften von unlöslichen Monoschichten auf Flüssigkeitsoberflächen
Filmelastizität und -viskosität 113,141

Erst seit kurzem wird diese optische Methode zur Messung sehr kleiner Grenzflächenspannungen (σ bis zu $10^{-4} \text{ mN m}^{-1}$) in Mikroemulsionssystemen angewendet. Hervorzuheben sind die Ergebnisse der Pariser Arbeitsgruppe um Langevin und Meunier 115-171.

Zur Zeit kann man die Kapillarwellenspektroskopie noch bei keinem der o.a. Experimente als einfache Routinemethode ansehen. Auch in neueren Publikationen stehen methodische und theoretische Aspekte noch im Vordergrund. Dabei werden meist reine Flüssigkeiten 1181 oder einfache Zweikomponenten-Systeme 1191 untersucht.

Hauptprobleme bei der experimentellen Realisierung von kapillarwellenspektroskopischen Untersuchungen sind einerseits mechanische Vibrationen, die besonders bei der Messung niederfrequenter Spektren stören, andererseits die genaue Festlegung des q -Wertes wegen der erforderlichen hohen Winkelauflösung bei der Detektion des Streulichts (siehe dazu die Abschnitte 2.1.2 und 4.3.2). Die Analyse der optischen Signale erfordert einen hohen elektronischen Aufwand und für die komplizierte Auswertung der experimentellen Spektren, die nur mit numerischen Verfahren möglich ist, werden leistungsfähige Mikrocomputer benötigt, deren Entwicklung auch erst vor einigen Jahren begonnen hat.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode erstmals zur Messung der Grenzflächenspannung in einem Wasser-Öl-Tensid-System nahe eines schmalen Dreiphasengebietes

eingesetzt. Dabei wurden u.a. Messungen in einem theoretisch interessanten Bereich durchgeführt, in dem die Leistungsspektren nur ein flaches niederfrequentes (etwa < 500 Hz) Peakmaximum aufweisen, die Kapillarwellen sich also nur sehr langsam und stark gedämpft ausbreiten. In diesem kritischen Bereich wurden bisher nur Spektren von Kapillarwellen an reinen Flüssigkeitsoberflächen [20] oder in einer kürzlich erschienenen Arbeit [21] (Dezember 1986) an der I-I-Grenzfläche eines einfachen Dreikomponenten-Systems aufgenommen.

1.2 Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollte eine Meßmethode entwickelt werden, mit der vor allem sehr kleine Grenzflächenspannungen ($\sigma \ll 1 \text{ mN m}^{-1}$) gemessen werden können. Die Apparatur ist dabei hauptsächlich für Untersuchungen an I-I-Grenzflächen in Wasser-Öl-Tensid-Systemen vorgesehen.

Zwischen Alkanen und Wasser ist die Grenzflächenspannung σ üblicherweise in der Größenordnung von 50 mN m^{-1} §. Derart große σ -Werte können mit konventionellen Meßverfahren — z.B. mit der in unserer Arbeitsgruppe schon seit einigen Jahren vorhandenen Wilhelmy-Plattenmethode — bestimmt werden. Mit dieser Technik wurden in früheren Arbeiten Messungen in einfachen flüssigen Zweiphasen-Systemen durchgeführt (u.a. in den Systemen Wasser-Benzol-Ethanol [22] und Wasser-Heptan-Butoxyethanol [23]). Andere klassische Meßmethoden sind die Steighöhe in Kapillaren und die du Nouy-Ring-Methode [24]. Zuverlässige Werte erhält man mit diesen konventionellen Verfahren allerdings nur bis etwa 0.1 mN m^{-1} .

Bei den hier interessierenden Tensidsystemen wurden bei Mehrkomponenten-Systemen, die drei flüssige Phasen ausbilden können, in solchen Dreiphasengebieten wesentlich niedrigere Grenzflächenspannungen zwischen den koexistierenden Phasen gemessen (σ bis zu $10^{-4} \text{ mN m}^{-1}$, siehe z.B. [15-17]). Mechanische Meßmethoden sind wegen der

§: z.B. beträgt die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Dekan 51.2 mN m^{-1} bei 293 K [25].

damit verbundenen Störung der I-I-Grenzfläche ungeeignet, um derart kleine σ -Werte bestimmen zu können. Für die Messung dieser "ultra-low"-Grenzflächenspannungen kommen die Spinning-Drop-Methode und die Kapillarwellenspektroskopie in Frage. Das schon etwas ältere Spinning-Drop-Verfahren (siehe Vonnegut [26], 1942) beruht auf der Analyse der Gestalt eines rotierenden Tropfens der weniger dichten Phase innerhalb der dichteren Phase. Diese Methode wird im Arbeitskreis um Kunieda bevorzugt (siehe z.B. [27], 1987). Da man bei diesem Verfahren nur ein bezüglich der schwereren – meist wäßrigen – Phase sehr geringes Volumen (einige μl) der leichteren – meist organischen – Phase benötigt, führen selbst geringe Abweichungen vom ursprünglichen thermodynamischen Gleichgewicht (z.B. durch Verdampfungsverluste) zu deutlich anderen σ -Werten [28]. Die Zusammensetzung der beiden Phasen muß also exakt den Gleichgewichtsbedingungen entsprechen.

Bei der Kapillarwellenspektroskopie können die Volumina der beiden Phasen gleich sein. Die Methode reagiert damit wesentlich unempfindlicher auf geringe Verschiebungen des Phasengleichgewichtes. Mit diesem optischen Meßverfahren haben Langevin et al. [15–17] Grenzflächenspannungen in Dreiphasengebieten gemessen. Sie untersuchten dabei komplexe Systeme des Typs Wasser (+NaCl)–Öl–Tensid–Co-Tensid. Kim, Huang und Bock [29] (1984) haben bei ihren Experimenten ebenfalls die Kapillarwellenspektroskopie zur Messung an Fünfkomponenten-Systemen eingesetzt (u.a. Wasser (+NaCl)–Dekan–Texas No. 1^S – Tertiäramylalkohol).

In einigen Arbeiten wurde die Kapillarwellenspektroskopie sowohl mit der Spinning-Drop-Methode [28] (in einem Tensidsystem, mit σ -Werten im Bereich zwischen $10^{-1} \text{ mN m}^{-1}$ und $10^{-3} \text{ mN m}^{-1}$) als auch bei einfachen Zweiphasen-Systemen mit konventionellen Meßtechniken [19,21] verglichen. Dabei wurden innerhalb der Meßunsicherheiten übereinstimmende Resultate erhalten.

Bei Messungen an dreiphasigen Systemen mit schmalen Existenzbereich (d.h. schmalen Temperatur- und Konzentrationsintervall) der dritten Phase weist die Kapillarwellenspek-

§: Texas No. 1 = Natrium-para-(8)-hexadecyl-1-Benzolsulfonat

trooskopie folgende Vorteile gegenüber dem Spinning-Drop-Verfahren auf:

- die Messung erfolgt ohne zusätzliche äußere Kräfte
- eine Messung unter Gleichgewichtsbedingungen ist experimentell leichter auszuführen
- bei drei flüssigen Phasen kann bei einmaligem Füllvorgang der Meßzelle sowohl die Grenzflächenspannung zwischen der oberen und der mittleren Phase als auch zwischen der mittleren und der unteren Phase gemessen werden

Zusätzlich ermöglicht die Kapillarwellenspektroskopie eine Messung bei hohem Druck (30 l) und hohen Temperaturen. Dies ist besonders von Interesse, wenn man das Grenzflächenverhalten der Tensidsysteme unter Bedingungen in Erdöllagerstätten studieren möchte (Tensidfluten bei der tertiären Erdölförderung). Außer der Grenzflächenspannung können auch noch andere physikalische Größen mit dieser optischen Meßmethode ermittelt werden (siehe dazu Abschnitt 1.1).

In dieser Arbeit wurde ein Dreikomponenten-System des Typs Wasser-Alkan-nicht-ionisches Tensid ausgewählt. Systeme dieses Typs bilden bei Änderung einer Dichteveriablen (z.B. Bruttokonzentration an Tensid bei konstantem Gewichtsverhältnis der beiden anderen Komponenten und konstanter Temperatur) oder bei Temperaturänderung und konstanter Zusammensetzung eine dritte flüssige Phase aus. Die Temperaturlage und die Intervallbreite des Dreiphasenbereiches können durch entsprechende Auswahl der Komponenten und der Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen variiert werden (zum Phasenverhalten siehe Abschnitt 3.1.2). In derartigen Systemen können theoretische Ansätze, die den Verlauf der Grenzflächenspannung wiedergeben, entlang wohldefinierter thermodynamischer Wege überprüft werden, was bei komplexeren Systemen nicht einfach realisiert werden kann.

2 MESSMETHODE

2.1 Grundlagen

2.1.1 Dispersionsgleichung und daraus abgeleitete Spektrentypen

Bei der Herleitung der Dispersionsgleichungen[§] von Kapillarwellen geht man von Grundgleichungen der Hydrodynamik aus. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen an einer Flüssig-Gas- (l-g) bzw. Flüssig-Flüssig- (l-l)- Grenzfläche erhält man eine Beziehung, die im einfachsten Fall einer freien Flüssigkeitsoberfläche die Oberflächenspannung und die Gewichtskraft als rücktreibende Kräfte, die Viskosität der Bulkphase als dämpfende Kraft enthält. Meßbare Größen der Wellenbewegung werden mit physikalischen Eigenschaften des flüssigen Systems verknüpft.

Die Navier-Stokes-Gleichung [31] beschreibt die Bewegung im Innern einer Bulkphase:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right) + \rho \vec{v} (\text{grad}) \vec{v} = -\text{grad} P + \eta \Delta \vec{v} + \rho \vec{g} \quad (2-1)$$

mit $\vec{v}$ = Geschwindigkeitsvektor

$$\Delta = \text{Laplace-Operator} \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\text{grad} \equiv \frac{\partial}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \vec{e}_z, \quad \left(\begin{matrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \\ \vec{e}_z \end{matrix} \right) \equiv \text{Einheitsvektor}$$

ρ = Dichte der Flüssigkeit

η = Viskosität der Flüssigkeit

P = hydrostatischer Druck im Innern der Bulkphase

$\vec{g}$ = Erdbeschleunigung

Die nichtlineare Bewegungsgleichung (2-1) gilt für inkompressible Flüssigkeiten ($\partial \rho / \partial t = 0$, $\rho = \text{konst.}$). Sie stellt einen Sonderfall der Euler'schen Gleichungen [31] dar

§: Unter einer Dispersionsgleichung versteht man allgemein eine Beziehung zwischen Frequenz und Wellenlänge von periodischen Vorgängen

(für nichtideale Flüssigkeiten, da zusätzlich zu Massen- und Druckkräften auch Reibungskräfte berücksichtigt werden).

Auf der linken Seite der Gleichung (2-1) stehen Terme, die Impulsänderungen (Impuls $\sim \rho(\partial \vec{v}/\partial t)$) beschreiben^{S₁}. Die rechte Seite stellt die Summe der Kräfte dar, die auf ein Volumenelement wirken (=Änderung des hydrostatischen Drucks, viskose und äußere Kräfte). Damit entspricht obige Beziehung formal der Newton'schen Grundgleichung.

Aus der Massenerhaltung ergibt sich die Kontinuitätsgleichung |31|

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (2-2)$$

$$\text{mit} \quad \text{div}(\rho \vec{v}) \equiv \rho \frac{\partial v_x}{\partial x} + \rho \frac{\partial v_y}{\partial y} + \rho \frac{\partial v_z}{\partial z}$$

bzw. für inkompressible Flüssigkeiten

$$\text{div} \vec{v} = 0. \quad (2-3)$$

Die weitere Herleitung gilt nun unter der Bedingung, daß der nichtlineare Term $(\vec{v} \text{ grad } \vec{v})$ in Gleichung (2-1) gegenüber $\partial \vec{v}/\partial t$ vernachlässigt werden kann. Diese Annahme ist erfüllt, wenn die Amplitude der Kapillarwellen viel kleiner als deren Wellenlänge ist^{S₂}.

Es wird nun ein System mit zwei fluiden Phasen betrachtet. Die Lage der Grenzfläche (parallel zur x-y-Ebene) wird bei z=0 festgelegt, und die Eigenschaften der einen Phase (z<0) werden im folgenden durch ungestrichene Symbole, die Eigenschaften der anderen Phase (z>0) durch gestrichene Symbole angegeben. Es wird die Ausbreitung der Wellen in x-Richtung betrachtet (homogen in y-Richtung, $\partial \vec{v}/\partial y = 0$). Aus den Gleichungen (2-1) und (2-3) erhält man folgendes partielles Differentialgleichungssystem:

S₁: lt. Euler'scher Darstellung ist $d\vec{v}/dt = \partial \vec{v}/\partial t + \vec{v} \text{ grad } \vec{v}$ |31|. Der zweite Term rührt daher, daß sich das Flüssigkeitselement in der Zeit dt um $\vec{v} dt$ verschiebt
 S₂: mit λ =Wellenlänge, τ =Schwingungsdauer, a =Amplitude gilt $v \sim a/\tau$, $|\partial \vec{v}/\partial t| \sim v/\tau$
 $|\vec{v} \text{ grad } \vec{v}| \sim v^2/\lambda \rightarrow |\vec{v} \text{ grad } \vec{v}| \ll |\partial \vec{v}/\partial t|$, wenn $a \ll \lambda$ (siehe |31|)

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right] - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x}$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + g$$

Mit den an der Grenzfläche zweier Medien geltenden Randbedingungen [20,32]

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} &= \sigma'_{xz} = \eta' \left[\frac{\partial v'_x}{\partial z} + \frac{\partial v'_z}{\partial x} \right] \\ \sigma_{zz} &= \sigma'_{zz} = -P' + 2\eta' \frac{\partial v'_z}{\partial z} - \sigma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \quad (\zeta' = \text{Auslenkung in } z\text{-Richtung}) \\ v_x &= v'_x \\ v_z &= v'_z \end{aligned}$$

und der zusätzlichen Bedingung $\vec{v} \rightarrow 0$ für $z \rightarrow -\infty$

(σ_{xz} , σ'_{xz} = Tangential-, σ_{zz} , σ'_{zz} = Normalkomponenten des Spannungstensors,
 σ = Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung)

sowie dem allgemeinen Lösungsansatz für v_x und v_z

$$\begin{aligned} v_x &= e^{iq_x} \cdot e^{-i\omega t} \cdot [A e^{m_1 z} + B e^{m_2 z}] \\ v_z &= e^{iq_z} \cdot e^{-i\omega t} \cdot [A e^{m_1 z} + B e^{m_2 z}] \end{aligned}$$

resultiert ein Gleichungssystem mit vier Gleichungen und den vier Unbekannten A, A', B und B'. Mit der Näherung $\eta/\rho \approx \eta'/\rho'$ erhält Meunier [20] (siehe auch Papoular [32]) daraus als Lösung die gesuchte Dispersionsgleichung D(S) (diese Gleichung wird auch als

Herpin-Meunier-Dispersionsgleichung bezeichnet). Herpin und Meunier [33] zeigen, daß diese Vereinfachung bei üblichen I-I-Systemen nur zu geringen Fehlern in der Grenzflächenspannung führt (je nach Meßbereich etwa zwischen 0.1% und 0.5%).

$$D(S) = Y + \frac{2 \rho \rho'}{(\rho + \rho')^2} \cdot S \sqrt[3]{1 + 2S} \left(1 + \sqrt[3]{1 + 2S} \right) + \left(\frac{\rho - \rho'}{\rho + \rho'} \right)^2 \left[(1 + S)^2 - \sqrt[3]{1 + 2S} \right] = 0 \quad (2-4)$$

Hier haben die Symbole S und Y folgende Bedeutung:

$$Y = \frac{\sigma_q (\rho + \rho')}{4(\eta + \eta')^2 q} \quad \text{mit} \quad \sigma_q = \sigma + \frac{\Delta \rho g}{q^2}$$

$$S = i \omega \tau_0 \quad \text{mit} \quad \tau_0 = \frac{\rho + \rho'}{2(\eta + \eta') q^2}$$

ρ, ρ' = Dichten der beiden fluiden Phasen

η, η' = Viskositäten der beiden Phasen

q = Betrag des Wellenvektors der Kapillarwelle = $\frac{2\pi}{\lambda}$

Der dimensionslose Parameter Y stellt das Verhältnis von rücktreibenden zu dämpfenden Kräften dar. D(S) liefert für Y-Werte oberhalb eines bestimmten Grenzwertes Y_g komplexe Lösungen S_1 und S_2

$$S_{1/2} = S_r \pm i S_i$$

und für $Y \leq Y_g$ reelle Lösungen $S_{1/2}$.

Für die speziellen Fälle $\rho'=0$ bzw. $\rho'=\rho$ erhält man zwei oft verwendete Näherungsformeln der obigen Dispersionsgleichung (siehe z.B. Huang und Webb [34], Byrne u. Earnshaw [35]). Für $\rho'=0$ (näherungsweise erfüllt bei I-g-Grenzflächen) folgt:

$$D(S)_g = D(S)_{p'=0} = Y + (1+S)^2 - \sqrt[3]{1+2S} = 0 \quad (2-5)$$

mit $Y_g = 0.145$

Für $p'=p$ (näherungsweise erfüllt bei I-I-Grenzflächen) ergibt sich:

$$D(S)_l = D(S)_{p'=p} = Y + \frac{1}{2} S \sqrt[3]{1+2S} \left(1 + \sqrt[3]{1+2S} \right) = 0 \quad (2-6)$$

mit $Y_g = 0.155$.

Gleichung (2-5) wird im folgenden auch als Flüssig-Gas- und Gleichung (2-6) als Flüssig-Flüssig-Näherung bezeichnet.

Abb. (2-1) zeigt eine log-log-Auftragung der Lösungen von $D(S)_g$ und $D(S)_l$ in Abhängigkeit vom Parameter Y . Die Lösungen der Dispersionsgleichung wurden in der vorliegenden Arbeit iterativ nach dem Newton-Näherungsverfahren [36] ermittelt.

Mit dem Dissipations-Fluktuations-Theorem § 137] erhalten Bouchiat und Meunier [38] aus $D(S)$ Spektrengleichungen für beide Regimes

$$Y > Y_g : \text{periodisch fortschreitende Wellen}$$

$$Y \leq Y_g : \text{aperiodisch gedämpfte Wellen}$$

Die jeweiligen Gleichungen für die spektrale Dichtefunktion $P_q(\omega)$ (Leistungsspektrum) und die daraus durch Fouriertransformation bestimmte Amplituden-Autokorrelationsfunktion $G_q(\tau)$ sind in den Tabellen (2-1) und (2-2) zusammengestellt. Ein wichtiges Merkmal der Dispersionsgleichung ist, daß im damit berechneten Leistungsspektrum die Frequenz des Peakmaximums und die Halbwertsbreite von $P_q(\omega)$ miteinander gekoppelt sind.

Wie sehr die Spektrenform vom Parameter Y abhängt, wird in Abb. (2-2) gezeigt. Die Frequenzänderung des Peakmaximums ist in diesen Darstellungen nur eine Funktion der Grenzflächenspannung σ .

§ : in den entsprechenden Gleichungen werden Fluktuationen von physikalischen Größen mit den dissipativen Eigenschaften des Systems bei einer äußeren Einwirkung auf das System verknüpft

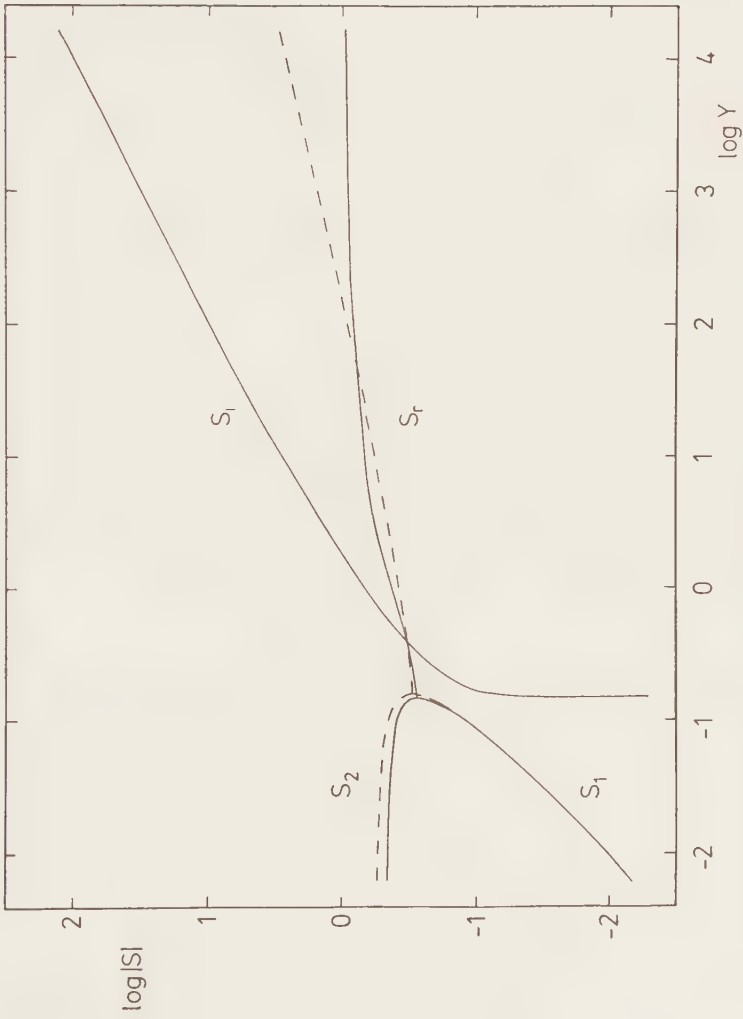


Abb. (2-1): Lösungen der Dispersionsgleichung

— Flüssig-Gas-Näherung, ---- Flüssig-Flüssig-Näherung

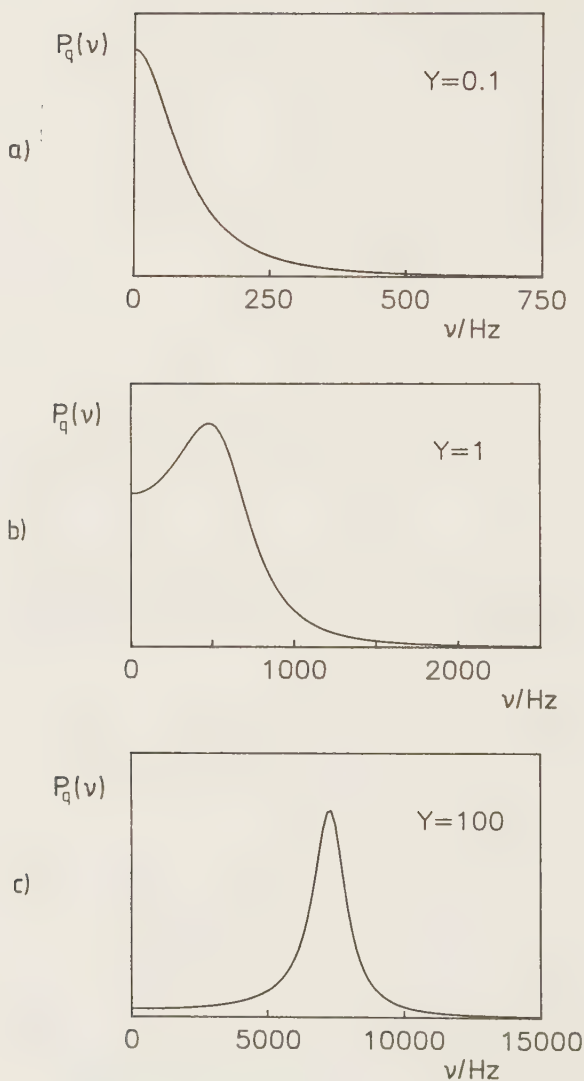


Abb. (2-2): Spektrenform bei verschiedenen Y -Werten

Berechnung mit $\rho, \rho' = 1 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\eta, \eta' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $q = 50000 \text{ m}^{-1}$
 $\sigma / \text{mN m}^{-1} = 0.04$ (a), 0.4 (b) und 40 (c); S_1, S_2 aus $D(S)$ (a); S_r, S_l aus
 $D(S)_l$ (b und c); $P_q(v)$ in willkürlichen Einheiten

Tabelle (2-1): Gleichungen für das Leistungsspektrum einer Kapillarwelle mit dem Wellenvektor $\vec{q}$ (aus [20])

Y	$P_q(\omega)$
$Y \leq Y_g$	$\frac{kT}{(\sigma q^2 + \Delta p g)} \cdot \frac{2S_1 S_2 \tau_0}{S_2 - S_1} \left[\frac{1}{\omega^2 \tau_0^2 + S_1^2} - \frac{1}{\omega^2 \tau_0^2 + S_2^2} \right]$
$Y > Y_g$	$\frac{kT}{(\sigma q^2 + \Delta p g)} \cdot \tau_0 \frac{(S_r^2 + S_l^2)}{S_l^2} \left[\frac{S_r}{S_r^2 + (\omega \tau_0 + S_l)^2} + \frac{S_r}{S_r^2 + (\omega \tau_0 - S_l)^2} + \right.$ $\left. \frac{S_r}{S_l} \frac{S_l - \omega \tau_0}{S_r^2 + (\omega \tau_0 - S_l)^2} + \frac{S_r}{S_l} \frac{S_l + \omega \tau_0}{S_r^2 + (\omega \tau_0 + S_l)^2} \right]$

Tabelle (2-2): Aus $P_q(\omega)$ in Tabelle (2-1) berechnete Amplituden-Autokorrelationsfunktion (aus [20])

Y	$G_q(\tau)$
$Y \leq Y_g$	$\frac{kT}{(\sigma q^2 + \Delta p g)} [S_2 - S_1]^{-1} \left[S_2 \exp\left[S_1 \left \frac{\tau}{\tau_0} \right \right] - S_1 \exp\left[S_2 \left \frac{\tau}{\tau_0} \right \right] \right]$
$Y > Y_g$	$\frac{kT}{(\sigma q^2 + \Delta p g)} \exp\left[S_r \left \frac{\tau}{\tau_0} \right \right] \left[\cos\left[S_l \left \frac{\tau}{\tau_0} \right \right] - \frac{S_r}{S_l} \sin\left[S_l \left \frac{\tau}{\tau_0} \right \right] \right]$

Allgemein gelten folgende Regelmäßigkeiten:

- a) Wenn σ konstant bleibt und nur die Viskosität (einer oder beider Phasen) erhöht wird, so wird das Spektrum breiter (größere Dämpfung), die Form ändert sich (Y wird kleiner) und das Peakmaximum wird leicht zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Die letzten beiden Effekte sind bei großen Y -Werten vernachlässigbar §.
- b) Wenn die Grenzflächenspannung σ erhöht wird, so verschiebt sich das Peakmaximum ($\nu_{\max}$) deutlich zu höheren Frequenzen.

In dieser Arbeit wurden die Meßsignale ausschließlich in der Frequenzdomäne analysiert. Auf der Grundlage der in Tabelle (2-1) aufgeführten Gleichungen wurden Auswertungsmethoden entwickelt, die in Kapitel 5 ausführlich erläutert werden.

2.1.2 Streulichtintensität und Detektionsebenen

Transversale Auslenkungen, die von thermischen Fluktuationen verursacht werden (d.h. Kapillarwellen), führen zu einer Deformation der Flüssigkeitsgrenzfläche. Mandelstam [51] leitete aus der klassischen Thermodynamik eine Beziehung für das mittlere Amplitudenquadrat dieser Fluktuationen her. Mit Rayleigh's [39] Theorie der diffusen Reflexion berechnete er die Streulichtintensität in der Einfallsebene. Andronov, Leontovich [40] und Gans [41] betrachteten die Intensität im gesamten Raum. Bouchiat und Langevin [42] interessierten sich zusätzlich für das Streulicht, welches von Fluktuationen herrührt, die nicht zu einer Oberflächenrauigkeit beitragen (z.B. Orientierungsfluktuationen in einer Monolayer).

Betrachtet man nur die Intensität des von Kapillarwellen gestreuten Lichts, so gilt für kleine Streuwinkel:

§: für $Y_{\text{alt}} \approx 20$ bewirkt eine Viskositätserhöhung von 20% $\rightarrow Y_{\text{neu}} \approx 14$, $\Delta \nu_{\max} \approx 1.3\%$

$$\frac{d I(q)}{d \Omega} = I_R \frac{k_I^4}{4 \pi^2} \langle |\zeta_q|^2 \rangle \cos^3(\Theta_I) \quad (2-7)$$

mit $\langle |\zeta_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\sigma q^2 + \Delta \rho g} = \text{mittleres Amplitudenquadrat}$

I_R = Intensität des reflektierten Lichts

Ω = Raumwinkel

Θ_I = Einfallswinkel

k_I = Betrag des Wellenvektors des einfallenden bzw. reflektierten Strahls

T = Temperatur

k_B = Boltzmann-Konstante

Mandelstam machte bei seiner Herleitung u.a. die Annahmen, daß die Amplituden der Fluktuationen und die Dicke der Grenzschicht vernachlässigbar klein sind gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichts. Diese Annahmen sind bei Annäherung an einen kritischen Punkt nicht mehr erfüllt, da dann sowohl die Dichtedifferenz $\Delta \rho$ als auch die Grenzflächenspannung σ gegen Null gehen [43]. In diesem Fall divergiert das mittlere Amplitudenquadrat der Kapillarwellen, so daß die Dicke der Grenzschicht unendlich groß wird.

In Gleichung (2-7) ist die Streulichtintensität I und damit das Nutzsignal umgekehrt proportional zur Grenzflächenspannung. Daher ist die Kapillarwellenspektroskopie besonders gut zur Messung sehr kleiner Werte der Grenzflächenspannung geeignet. Mit zunehmender Wellenzahl q (d.h. bei kleinen Wellenlängen) nimmt die Intensität gemäß

$$I \sim \frac{1}{q^2}$$

deutlich ab. Im folgenden wird nun die experimentelle Festlegung des q -Wertes anhand der Streugeometrie beschrieben.

Abb. (2-3) zeigt eine Darstellung der im Kontext verwendeten Größen.

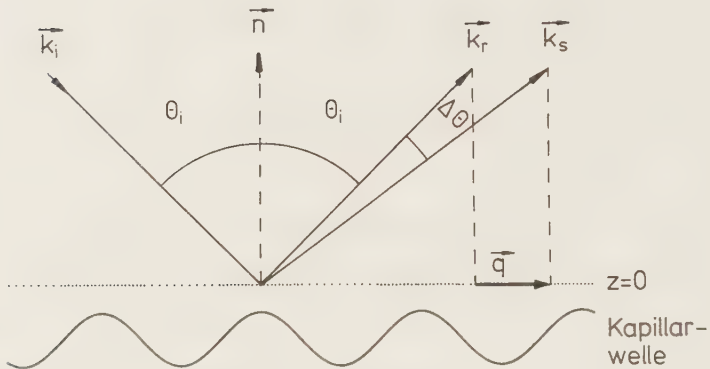


Abb. (2-3): Streugeometrie

Dabei ist schematisch angedeutet, daß man die räumliche Verteilung des Streulichts mit einer Beugungserscheinung erklären kann (wellenoptische Betrachtungsweise). Die Kapillarwelle wirkt dabei wie ein Beugungsgitter mit der Gitterkonstanten $2\pi/q$.

Den Streuprozess kann man als Wechselwirkung zwischen einem einfallenden Photon und einem Oberflächenphonon (engl.: ripple) ansehen. Aus der Impulserhaltung entlang der Oberfläche folgt:

$$\nu_s = \nu_i \pm \nu_q \quad (2-8)$$

mit ν_s = Frequenz des Streulichts
 ν_i = Frequenz des einfallenden Lichts
 ν_q = Frequenz des Oberflächenphonons

bzw. für die entsprechenden Wellenvektoren ($k \sim v$)

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad (2-9)$$

Betrachtet man den Wellenvektor $\vec{q}$ in einer Ebene parallel zur Grenzfläche und in der von $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_r$ aufgespannten Ebene (=Einfallsebene), so gilt:

$$\vec{q} = \vec{k}_{sp} - \vec{k}_{rp} \quad (2-10)$$

mit $\vec{k}_{sp}$ = Projektion des $\vec{k}_s$ -Vektors auf die Grenzfläche
 $\vec{k}_{rp}$ = Projektion des $\vec{k}_r$ -Vektors auf die Grenzfläche

Vektormultiplikation ($\vec{q} \cdot \vec{q}$) ergibt:

$$q^2 = k_s^2 \sin^2(\Theta_i + \Delta\Theta) + k_r^2 \sin^2(\Theta_i) - 2 k_r k_s \sin(\Theta_i + \Delta\Theta) \cdot \sin(\Theta_i) \cdot \cos(\Phi) \quad (2-11)$$

mit $\Delta\Theta$ = Winkel zwischen $\vec{k}_r$ und $\vec{k}_s$ in der Einfallsebene = Streuwinkel
 Φ = Winkel zwischen $\vec{k}_r$ und $\vec{k}_s$ senkrecht zur Einfallsebene

Da im hier betrachteten Fall $\vec{k}_s$ in der Einfallsebene liegt, der Winkel Φ also gleich 0° ist (bzw. $\cos \Phi = 1$), läßt sich Gleichung (2-11) vereinfachen:

$$q^2 = k_i^2 [\sin^2(\Theta_i + \Delta\Theta) + \sin^2(\Theta_i) - 2 \sin(\Theta_i + \Delta\Theta) \sin(\Theta_i)] \quad (2-12)$$

mit $k_s \approx k_r = k_i \hat{S}$

Für q erhält man daraus:

$$|\vec{q}| = q = k_i [\sin(\Theta_i + \Delta\Theta) - \sin(\Theta_i)] \quad (2-13)$$

$\hat{S}: v_s \approx v_i$, da $v_q \ll v_i$, in der vorliegenden Arbeit war $v_q \approx (10^{-11} - 10^{-14}) v_i$

Der Streuwinkel $\Delta\theta$ kann entweder aus geometrischen Daten (siehe Abschn. 4.3.2) oder aus der effektiven Gitterkonstante eines zusätzlichen Beugungsgitters bestimmt werden (siehe z.B. Byrne und Earnshaw [35]). Im Grenzfall $\theta_i \rightarrow 0^\circ$ gilt die Näherung:

$$q = k_i \sin(\Delta\theta) \quad (2-14)$$

In Gleichung (2-14) ist q proportional zum Streuwinkel und daraus folgt mit Gleichung (2-7), daß die Intensität des Streulichts mit zunehmender Entfernung vom reflektierten Strahl drastisch abnimmt ($\Delta\theta$ beträgt üblicherweise $\approx 0.1^\circ - 1^\circ$). Es handelt sich also um ein Kleinwinkel-Streuverfahren.

Für diese Detektionsart wird im weiteren Text der Begriff **vertikale Detektion** verwendet (damit ist eine bzgl. der Lage der Grenzfläche vertikale Verschiebung des Photomultipliers verbunden). Zur Berechnung des q -Wertes muß man außer bei dem oben erwähnten Grenzfall ($\theta_i=0^\circ$) den genauen Einfallswinkel kennen. Bei der Untersuchung von I-I-Grenzflächen muß außerdem der außerhalb der Meßzelle bestimmte Streuwinkel wegen des Brechungsindexunterschiedes zwischen der oberen Bulkphase und der Luft korrigiert werden.

Diese Schwierigkeiten treten nicht auf, wenn man eine andere Detektionsebene wählt. Betrachtet man den $\vec{q}$ -Vektor in einer Ebene parallel zur Grenzfläche, aber senkrecht zur Einfallsebene, so gilt generell:

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_r \quad (2-15)$$

Aus

$$q \cdot q = k_s^2 + k_i^2 - 2 k_s k_i \cos(\Delta\theta) \quad (2-16)$$

folgt mit $k_s \approx k_i$ und

$$\sin \frac{\Delta\Theta}{2} = \sqrt{\frac{1 - \cos(\Delta\Theta)}{2}}$$

wieder $q = k_1 \cdot \sin(\Delta\Theta)$ (2-14)

Man ist also unabhängig vom Einfallswinkel. Außerdem stimmen die Streuwinkel innerhalb und außerhalb der Meßzelle gemäß den Gesetzen der Lichtbrechung überein. Diese Möglichkeit der q -Bestimmung wird hier als **horizontale Detektion** bezeichnet.

Prinzipiell ist natürlich jede beliebige Detektionsebene denkbar; praktisch von Bedeutung sind jedoch nur die beiden in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren. Die meisten Experimentatoren bevorzugen die vertikale Detektion. Die Messung senkrecht zur Einfallsebene wird von der Pariser Arbeitsgruppe um Langevin angewendet. In dieser Arbeit wurde ebenfalls die horizontale Detektion gewählt, um die Zahl der Zusatzmessungen einzuschränken und damit weitere Fehlerquellen auszuschalten. Da man in der Literatur nur wenig Hinweise auf die Möglichkeit zweier Detektionsarten findet, wurde ein Vergleich zwischen den aus Gleichung (2-13) und Gleichung (2-14) berechneten q -Werten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle (2-3) aufgelistet. Horizontale bzw. vertikale Detektion werden darin mit den Indices "h" bzw. "v" bezeichnet.

Tabelle (2-3): q_h/q_v (für $\Delta\Theta=0.1966^\circ$) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Θ_i

$\Theta_i/^\circ$	q_h/q_v
89	63.4
85	11.7
80	5.8
70	2.9
20	1.06

Für $\Theta_i \rightarrow 0^\circ$ werden q_h und q_v identisch; für $\Theta_i \rightarrow 90^\circ$ divergiert der Quotient q_h/q_v . Bei gleicher Distanz zwischen reflektiertem und gestreutem "Strahl" (d.h. gleichem $\Delta\Theta$) ist q_h also generell größer als q_v . In Abb. (2-4) sind Linien konstanter q -Werte dargestellt. Um einen bestimmten q -Wert zu erreichen, ist die notwendige Verschiebung des Detektors in vertikaler Richtung um den Faktor q_h/q_v größer als in horizontaler Richtung. Damit ist die Messung in der Einfallsebene besonders geeignet, wenn man kleine q -Werte einstellen möchte. Wünschenswert ist also eine Anordnung, mit der beide Detektionsarten realisiert werden können.

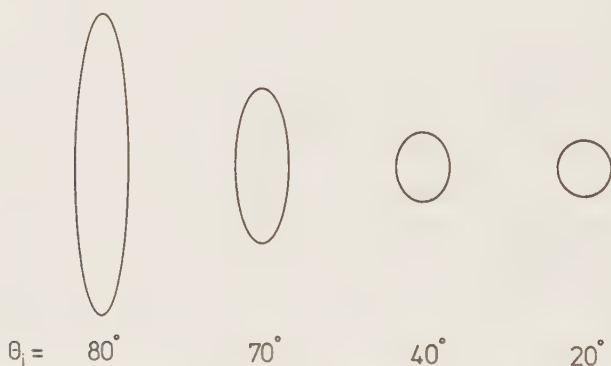


Abb. (2-4): Linien konstanter q -Werte bei verschiedenen Einfallswinkeln

Für jeden experimentell vorgegebenen q -Wert kann nun das Streulichtsignal analysiert werden. Das optische Spektrum ist direkt proportional zum Leistungsspektrum der betrachteten Kapillarwelle [20]. Es ist aber um die Frequenz des einfallenden Lichts verschoben.

Im nächsten Kapitel wird eine hochauflösende spektroskopische Methode vorgestellt, mit der die von thermischen Fluktuationen verursachten kleinen Frequenzänderungen gemessen werden können.

2.1.3 Light-beating Spektroskopie

In den letzten zwei Jahrzehnten ist mit der light-beating Technik eine spektroskopische Meßmethode entwickelt worden, die es ermöglicht, optische Linienverbreiterungen und Frequenzverschiebungen mit einer Auflösung von einigen Hertz zu messen[§].

Das Phänomen des light-beatings (bzw. photoelektronischer Mischung) ist das optische Analogon zur bekannten Mischung akustischer (Schwebungsfrequenz im Hörbereich) oder elektrischer Wechselspannungs- (AC-) Signale in nichtlinearen Elementen. Zuerst wurde es von Forrester, Gudmundsen und Johnson [44] (1955) beobachtet. In ihrem Experiment verwendeten diese Autoren als Lichtquelle eine ^{198}Hg -Lampe, die einem Magnetfeld von ca. 3300 Gauß ausgesetzt wurde. Im Photostrom des Detektors konnte eine AC-Komponente bei der Zeeman Differenz-Frequenz ($\sim 10^{10}$ Hz) festgestellt werden (Wellenlänge der Spektrallinie = 546.1 nm). Herkömmliche Lichtquellen sind wegen ihrer großen Linienbreite und Inkohärenz jedoch ungeeignet, wenn man genaue Messungen mit wesentlich größerer Auflösung durchführen möchte.

Ein großer Fortschritt in der light-beating Technik wurde in den 60er Jahren durch die Entwicklung des Lasers erzielt. Zunächst wurde die Lichtquelle selbst untersucht (Stabilität des Lasersignals [45], Analyse der Modenstruktur [46] etc.). Hochauflösende light-beating Spektroskopie wurde dann zum Studium thermodynamischer Fluktuationen eingesetzt. Prinzipiell sind folgende Anwendungsarten denkbar:

- a) beating zwischen zwei verschiedenen Lasern
- b) beating zwischen verschiedenen Moden eines Lasers
- c) beating zwischen ursprünglichem Laserlicht und dem durch unelastische Streuung frequenzverschobenen Laserlicht desselben oder eines zweiten Lasers
- d) beating mit quasielastisch gestreutem Laserlicht, sonst wie c)

§: In der vorliegenden Arbeit war der kleinste Wert der Halbwertsbreite ≈ 20 Hz, die Laserfrequenz $\approx 5 \cdot 10^{14}$ Hz (He-Ne-Laser) $\rightarrow$ Auflösungsvermögen $\approx 2.5 \cdot 10^{13}$

Im folgenden werden die wesentlichen theoretischen Grundlagen erläutert. Dabei wird die klassische Betrachtungsweise gewählt. Eine ausführliche Herleitung findet man bei Cummins und Swinney [47].

Das optische Feld $E(\vec{r}, t)$ wird durch eine reelle Vektorfunktion $v(\vec{r}, \omega)$ beschrieben [48]:

$$E(\vec{r}, t) = \int_0^{\infty} v(\vec{r}, \omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (2-17)$$

Das Strahlungsfeld wird mit einem Photodetektor (Photomultiplier) untersucht. Die auf die Photokathode auftreffende Strahlung erzeugt einen Photostrom $i(t)$, der dem Produkt aus der Ladung e und der Emissions-Wahrscheinlichkeit eines Photoelektrons ($W^{(1)}(t)$) entspricht [49].

$$i(t) = e \cdot W^{(1)}(t) \quad (2-18)$$

$$W^{(1)}(t) = Q E^*(t) E(t)$$

Q = Quantenausbeute des Detektors bei der
Laserwellenlänge

$E^*(t) E(t) = I(t)$ = momentane Intensität der Strahlung am Ort
des Detektors

Die Produktwahrscheinlichkeit, daß ein Elektron zur Zeit t und ein *anderes* zur Zeit $t+\tau$ detektiert wird, ist

$$W^{(2)}(t, t+\tau) = Q^2 E^*(t) E(t) E^*(t+\tau) E(t+\tau). \quad (2-19)$$

Zusätzlich muß die Produktwahrscheinlichkeit für den Fall betrachtet werden, daß bei einer diskreten Pulsfolge und zeitlich dicht nebeneinanderliegenden Ereignissen (lt. Annahme $\tau \rightarrow 0$) dasselbe Elektron zur Zeit t und zur Zeit $t+\tau$ vom Detektor gesehen wird.

$$W^{(1)}(t, t+\tau) = W^{(1)}(t) \delta(\tau) \quad (2-20)$$

$\delta(\tau)$ = Dirac'sche Delta-Funktion

bzw. mit Gleichung (2-18)

$$W^{(1)}(t, t+\tau) = Q E(t) E^*(t) \delta(\tau) \quad (2-21)$$

Zur Photostrom-Autokorrelationsfunktion $C_I(\tau)$

$$C_I(\tau) = \langle I(t) I(t+\tau) \rangle$$

tragen beide Anteile bei. Daraus ergibt sich mit den Gleichungen (2-18), (2-19) und (2-21):

$$C_I(\tau) = e^2 Q \langle I \rangle \delta(\tau) + e^2 Q^2 \langle I \rangle^2 g^{(2)}(\tau) \quad (2-22)$$

bzw. mit $\langle I \rangle = e Q \langle I \rangle$ (siehe Gleichung (2-18))

$$C_I(\tau) = e \langle I \rangle \delta(\tau) + \langle I \rangle^2 g^{(2)}(\tau) \quad (2-23)$$

wobei $g^{(2)}(\tau)$ die normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion darstellt:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t) E(t) E^*(t+\tau) E(t+\tau) \rangle}{\langle E^* E \rangle^2}$$

Das Leistungsspektrum des Photostroms $P_I(\omega)$ ist nach dem Wiener-Khintchine-Theorem [50] die Fouriertransformierte der Photostrom-Autokorrelationsfunktion $C_I(\tau)$:

$$P_I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} C_I(\tau) d\tau \quad (2-24)$$

In den nächsten Abschnitten werden die zwei experimentellen Verfahren erklärt, nach denen das von Fluktuationen gestreute Licht analysiert werden kann.

2.1.3.1 Homodyndetektion

Bei dieser Methode wird nur bzw. überwiegend das fluktuierende Streulicht vom Detektor empfangen. Liegt ein Gauß'sches Strahlungsfeld vor, gehorchen also Real- und Imaginärteil des statistisch fluktuierenden Feldes einer Gauß-Verteilung, so gilt für $g^{(2)}(\tau)$ die sogenannte Siegert-Beziehung [51]:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (2-25)$$

Dabei ist $g^{(1)}(\tau)$ die normierte Feldstärke-Autokorrelationsfunktion:

$$g^{(1)}(\tau) = \langle E^*(t) E(t+\tau) \rangle / \langle E^* E \rangle^2$$

Mit einem Photomultiplier kann nur die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion gemessen werden. Für $C_I(\tau)$ folgt mit Gleichung (2-25):

$$C_I(\tau) = \langle I \rangle^2 \left(1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \right) \quad (2-26)$$

Hat $g^{(1)}(\tau)$ die Form einer exponentiell abklingenden Funktion,

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-i\omega_0\tau} e^{-\gamma|\tau|} \quad (2-27)$$

mit ω_0 = Laserfrequenz
 γ = Abklingkonstante

so ergibt sich nach dem Wiener-Khintchine-Theorem (siehe Gleichung (2-24)) mit der

§: für $\tau \rightarrow \infty$ geht $g^{(1)}(\tau) \rightarrow 0$, $g^{(2)}(\tau) \rightarrow \langle I \rangle^2$

Feldstärke - Autokorrelationsfunktion $C_E(\tau)$

$$\begin{aligned} C_E(\tau) &= \langle E^*(t) E(t+\tau) \rangle \\ &= \langle I \rangle g^{(1)}(\tau) \end{aligned} \quad (2-28)$$

das optische Spektrum $P_E(\omega)$

$$P_E(\omega) = \langle I \rangle \frac{\gamma/\pi}{\gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (2-29)$$

Dies entspricht einem Lorentz-förmigen Signal mit der Halbwertsbreite 2γ (FWHM = full width at half height) und der Zentralfrequenz $(\omega - \omega_0)$.

Analog erhält man mit $C_I(\tau)$ das Photostrom-Leistungsspektrum (für positive Frequenzwerte):

$$\begin{aligned} P_I^+(\omega)_{\omega \geq 0} &= \frac{e \langle i \rangle}{\pi} + \langle I \rangle^2 \delta'(\omega) + 2 \langle I \rangle^2 \frac{2\gamma/\pi}{\omega^2 + (2\gamma)^2} \quad (2-30) \\ P_I^-(\omega)_{\omega < 0} &= 0 \end{aligned}$$

Der erste Summand in Gleichung (2-30) stellt den Rauschstrom dar, der zweite Summand die DC-Komponente und der dritte Summand den beating-Term. Das optische Spektrum (Gleichung (2-29)) bewirkt also ein Photostromleistungsspektrum mit der vergleichsweise doppelten Halbwertsbreite 4γ und der Zentralfrequenz 0 Hz. Die Verbreiterung der optischen Linie kann damit durch Messung der niederfrequenten Photostromanteile bestimmt werden.

Die Homodyndetektion wurde zuerst von Ford und Benedek [52] bei der Lichtstreuung an SF_6 in der Nähe des l-g-kritischen Punktes angewendet.

$\S: \int_0^\infty \delta'(\omega) = 1, \delta'(\omega)_{\omega \geq 0} = 2 \cdot \delta(\omega)$, siehe Cummins und Swinney [47]

2.1.3.2 Heterodyndetektion

Hierbei wird das gestreute Licht mit einem kohärenten lokalen Oszillatorsignal überlagert. Der lokale Oszillator kann dabei aus derselben oder einer zusätzlichen Lichtquelle stammen.

Mit der Annahme, daß die Intensität des lokalen Oszillators ($=I_{LO}$) zeitlich konstant und wesentlich größer als die des Streulichts ($=I_S$) ist, erhält man für die Photostrom-Autokorrelationsfunktion anstelle von Gleichung (2-26) [47]:

$$C_I(\tau) = e I_{LO} \delta(\tau) + I_{LO}^2 + I_{LO} \langle I_S \rangle \left\{ \left[\exp(i\omega_{LO}\tau) \right] g_S^{(1)}(\tau) + \left[\exp(-i\omega_{LO}\tau) \right] g_S^{(1)*}(\tau) \right\} \quad (2-31)$$

mit $g_S^{(1)} = \langle E_S^*(t) E_S(t+\tau) \rangle / \langle E_S^* E_S \rangle$
(Index S für das gestreute Feld)

Dabei hat $g_S^{(1)}(\tau)$ die gleiche Bedeutung wie $g^{(1)}(\tau)$ im vorigen Kapitel. Aus Gleichung (2-31) ergibt sich für den light-beating Term des Photostromleistungsspektrums:

$$P_I(\omega)_{\text{beating-Term}} = I_{LO} \langle I_S \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau} \left\{ \left[\exp(i\omega_{LO}\tau) \right] g_S^{(1)}(\tau) + \left[\exp(-i\omega_{LO}\tau) \right] g_S^{(1)*}(\tau) \right\} d\tau \quad (2-32)$$

bzw. mit $g_S^{(1)}(\tau) = e^{-i\omega_0\tau} e^{-\gamma|\tau|}$ (siehe Gleichung (2-27))

$$P_I(\omega)_{\omega \geq 0, \text{beating-Term}} = 2 I_{LO} \langle I_S \rangle \frac{\gamma/\pi}{(\omega - |\omega_0 - \omega_{LO}|)^2 + \gamma^2} \quad (2-33)$$

Es bestehen zwei wesentliche Unterschiede zur Homodyndetektion. Die Photostrom-Autokorrelationsfunktion $C_i(\tau)$ und damit auch der light-beating Term von $P_i(\omega)$ hängen nur von $g_S^{(1)}(\tau)$ und nicht von $g_S^{(2)}(\tau)$ (analoge Definition wie für $g^{(2)}(\tau)$ in Gleichung (2-22)) ab[§]. Man ist somit unabhängig von der Statistik des Strahlungsfeldes. Die für die Homodyn-Detektion hergeleitete Beziehung für $P_i^+(\omega)_{\omega \geq 0}$ (Gleichung (2-30)) gilt ja nur bei einer Gauß-Verteilung. Außerdem hat das Heterodyn-Spektrum die gleiche Form wie das optische Spektrum (identische Halbwertsbreite 2γ). Es ist aber zur "Schwebungsfrequenz" $\omega_0 - \omega_{LO}$ verschoben. Als lokaler Oszillator dient in der vorliegenden Arbeit das nicht frequenzverschobene Streulicht, welches durch (elastische) Streuung an den Fenstern der Meßzelle, an Staubpartikeln, etc. entsteht. Auf die gleiche Weise wurde das Heterodynsignal auch von anderen Experimentatoren erzeugt [53,54]. Bei neueren Aufbauten wird ein zusätzliches Beugsgitter in den Strahlengang (meist zwischen Lichtquelle und Meßzelle) gebracht [17,18]. Die einzelnen Beugungsordnungen des reflektierten Laserstrahls stellen dann den lokalen Oszillator dar (siehe Hård et al. [55]).

Die Heterodynmethode wurde erstmals 1961 von Townes [56] vorgeschlagen. Sie wurde z.B. von Alpert et al. [57] zum Studium der Konzentrationsfluktuationen im System Anilin-Cyclohexan nahe der kritischen Entmischungstemperatur und bei CO_2 nahe des l-g-kritischen Punktes [58] eingesetzt.

In Tabelle (2-4) sind die Gleichungen für die light-beating Spektren für verschiedene Ansätze von $g^{(1)}(\tau)$ bzw. $g_S^{(1)}(\tau)$ für die beiden Detektionsarten Homodyn und Heterodyn zusammengefaßt.

Werden lokaler Oszillator und Streulicht mit derselben Lichtquelle produziert, so erhält man mit $\omega_0 = \omega_{LO}$ entsprechend einfachere Heterodyn-Terme. Eine Analyse des Photomultiplier-Signals kann sowohl in der Zeitdomäne (Messung von $C_i(\tau)$ mit einem Korrelator) als auch in der Frequenzdomäne (Messung von $P_i^+(\omega)_{\omega \geq 0}$ mit einem Spektrumanalysator) erfolgen.

§: vgl. Gleichung (2-22) und Gleichung (2-31)

Tabelle (2-4): light - beating Terme ($P_1(\omega)_{\omega \geq 0}$)

$g_S^{(i)}(\tau)$	Homodyn	Heterodyn
$e^{-i\omega_0\tau} e^{-\gamma \tau }$	$\sim \frac{2\gamma}{\omega^2 + (2\gamma)^2}$	$\sim \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0 - \omega_{LO})^2 + \gamma^2}$
$e^{-i\omega_0\tau} e^{-i\omega_S\tau} e^{-\gamma \tau }$	$\sim \frac{2\gamma}{\omega^2 + (2\gamma)^2}$	$\sim \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0 - \omega_{LO} - \omega_S)^2 + \gamma^2}$

Mit sogenannten Hardware-Korrelatoren (z.B. K7023 oder K7025, Malvern) wird die Autokorrelationsfunktion für alle Punkte gleichzeitig gemessen (siehe z.B. 1541). Eine Verbesserung des Signal-/Rauschverhältnisses erfolgt durch Mittelung. Mit analogen Frequenzanalysatoren auf der Basis der Filtertechnik, die sowohl eine sequentielle Abtastung mit einem abstimmbaren Filter, als auch eine parallele Abtastung mit einer Reihe von Filtern (bank of filters) ermöglichen, kann das Frequenzspektrum direkt aufgenommen werden. Die Genauigkeit ist dabei direkt proportional zur Filtergüte (Flankensteilheit etc.).

Mikroprozessorgesteuerte Signalanalysatoren verfügen über festverdrahtete Funktionen (u.a. Autokorrelationsfunktion und Leistungsspektrum). Das analoge Eingangssignal wird mit einem im Gerät integrierten A/D-Wandler digitalisiert und kann gemäß der eingestellten Rechenoperation weiterverarbeitet werden. Eine ausführliche Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten Signalanalysators findet man in Kapitel 2.2.4.

2.2 Aufbau des Kapillarwellenspektrometers

In Abb. (2-5) ist die Meßanordnung schematisch dargestellt. Die Apparatur besteht aus folgenden Teilen:

- Schwingungsisolaton
- optische Anordnung
- Meßzelle
- Detektions- und Analyseneinheit

Auf diese einzelnen Teile wird im folgenden näher eingegangen.

2.2.1 Schwingungsisolaton

Da das Meßprinzip auf der Untersuchung thermischer Fluktuationen an einer I-g- bzw. I-I- Grenzfläche basiert, ist es notwendig, mechanische Vibrationen weitgehend zu eliminieren. Äußere Störungen führen generell zu einem erhöhten niederfrequenten Rauschanteil. Sie können sogar zu einer vollständigen Unterdrückung des Nutzsignals führen.

Um einen geeigneten Standort für die Meßapparatur zu finden, wurden an verschiedenen Orten seismische Messungen der Bodenerschütterungen durchgeführt[§]. Zusätzlich wurden einige bestehende Aufbauten bezüglich ihrer Schwingungseigenschaften getestet.

Für die Gebäudeschwingungen wurden Frequenzen von ca. 3-7 Hz (horizontal) bzw. 10-20 Hz (vertikal) ermittelt. Bei derart kleinen Störfrequenzen ist eine starre Kopplung der Meßanordnung an den Untergrund sinnvoll [59,60]. Materialien, die eigentlich zur Dämpfung bestimmt waren, können statt dessen sogar zu einer Verstärkung der Vibrationen führen. Dies wurde an einem Aufbau mit Styroporunterlage festgestellt.

§: diese Untersuchungen wurden zusammen mit Herrn Dr. Céte, Institut für Geophysik an der Ruhr-Universität Bochum, durchgeführt

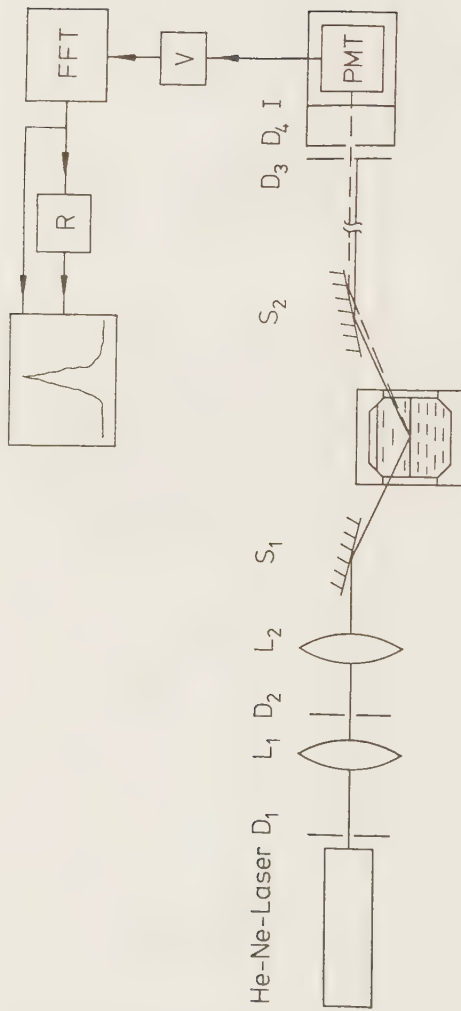


Abb. (2-5): schematische Darstellung des Kapillarwellenspektrometers; D_1 - D_4 : Lochblenden, L_1 + L_2 : Linsen, S_1 + S_2 : Spiegel, I: Interferenzfilter, PMT: Photomultiplier, V: Verstärker, FFT: Signalanalysator, R: Rechner

Die gesamte optische Anordnung einschließlich Detektionssystem wurde daher auf einer ca. 1500 kg schweren Betonplatte aufgebaut, die ihrerseits durch Betonklötze fest mit dem Boden verbunden ist.

In Tabelle (2-5) sind die Amplitudenwerte aufgeführt, die auf der Platte gemessen wurden (ohne zusätzliche äußere Störungen).

Tabelle (2-5) : Schwingungsamplituden auf der Betonplatte.

Schwingungsrichtung	Amplitude/ μm
horizontal quer	0.03 - 0.07
horizontal längs	0.03 - 0.04
vertikal	0.03 - 0.04

In der Literatur findet man nur in einer Arbeit von Löfgren et al. [191] indirekte Angaben über die Schwingungsempfindlichkeit ihres Systems. Diese Autoren schätzen die Unebenheit einer Wasser-Dekan-Grenzfläche mit etwa 0.15 μm ab.

2.2.2 Optische Anordnung

Der gesamte optische Aufbau (Lichtquelle bis einschließlich Photomultiplier) ist linear angeordnet. Dadurch werden zusätzliche Vibrationseinflüsse durch Umlenkspiegel vermieden. Die Länge der Anordnung beträgt etwa 312 cm (von der Austrittsöffnung des Lasers bis zur Multiplier-Meßblende).

Als kohärente Lichtquelle wurde ein He-Ne-Laser (102P, Spectra Physics, $\lambda=632.8 \text{ nm}$) mit einer Ausgangsleistung von 1.5 mW verwendet.

Sämtliche optischen Komponenten sind in Verschiebeeinheiten montiert, die sich auf einer gußeisernen Dreikantschiene (Spindler&Hoyer) befinden. Diese Schiene weist eine hohe Stabilität und eine gute Führungsgenauigkeit auf. Die Spiegelhalterungen wurden in der hauseigenen Werkstatt angefertigt. Sie ermöglichen eine manuelle Winkelverstellung um 360° .

Für die optische Achse wurde eine Höhe von etwa 20 cm bzgl. der Oberkante der Dreikantschiene gewählt, um die Schwingungsempfindlichkeit der optischen Geräte möglichst gering zu halten.

Die verwendeten Linsen (Halle) haben eine Wellenfrontdeformation von $\lambda/4$ bis $\lambda/10$ und sind bezüglich sphärischer und chromatischer Aberrationen korrigiert [61]. Dies ist notwendig, um unerwünschte Ablenkungen gering zu halten und möglichst scharfe Abbildungen zu gewährleisten. Die Planarität der Spiegel (Halle) ist mit $\lambda/20$ sogar noch besser [61].

Die Linse L_1 (Brennweite = 75 mm) und die Lochblenden D_1 bzw. D_2 (Durchmesser = 1 bzw. 0.6 mm) dienen einer Raumfilterung des Laserlichtes (siehe Abb. (2-5)). Eine bessere Filterung erwies sich als nicht erforderlich. Mit der Linse L_2 (Brennweite = 200 mm) wird der reflektierte Strahl scharf auf den Detektor abgebildet.

2.2.3 Meßzelle

Die Meßzelle ist in Abb. (2-6) dargestellt. Als Material wurde VA-Stahl verwendet. Die Zelle ist für die Messung kleiner I-I - Grenzflächenspannungen dimensioniert. Dabei müssen folgende Punkte berücksichtigt werden:

- a) Die inneren Abmessungen müssen so gewählt werden, daß eine nahezu plane Grenzfläche erhalten wird. Abweichungen von der Planarität verursachen eine Verfä-

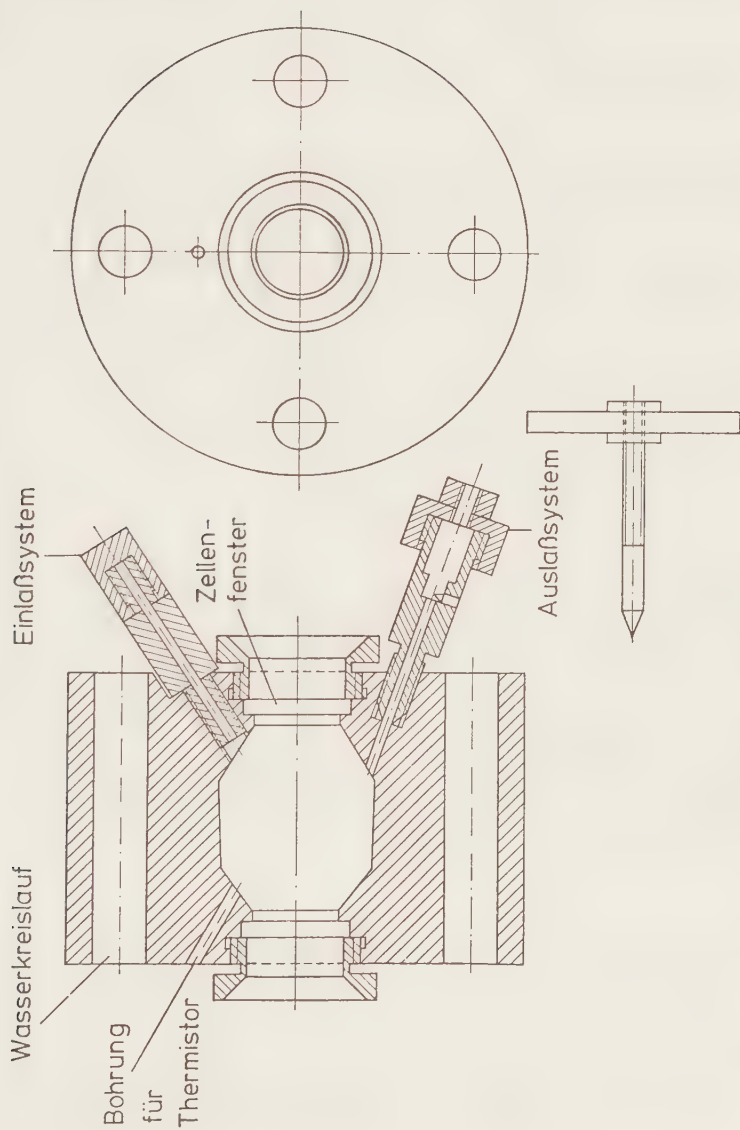


Abb. (2-6): Querschnitt durch die Meßzelle

schung des Meßsignals (siehe Abschnitt 6.1.2).

- b) Ein kleines Zellenvolumen ermöglicht eine homogenere Thermostatisierung. Außerdem ist dann der Intensitätsverlust des Lichtstrahls durch Streuung in der Bulkphase geringer, was besonders bei Messungen in der Nähe eines kritischen Punktes eine Rolle spielt.

Die maximale innere Querschnittsfläche der Meßzelle beträgt ca. 9 cm^2 und das Füllvolumen ca. 18 ml. Eine Bohrung in der Wand ($\Phi = 2 \text{ mm}$) dient zur Aufnahme eines Temperaturfühlers. Durch zwei weitere Öffnungen mit dem gleichen Durchmesser kann die Zelle gefüllt bzw. entleert werden. Einzelheiten sind Abb. (2-6) zu entnehmen. Die Zellenfenster (Halle) sind aus Quarzglas-Suprasil mit einer Planarität von $\lambda/20$ [61]. Sie haben eine Dicke von 3 mm und einen Durchmesser von 20 mm. Einlaß- und Auslaßsystem sowie die Fenster sind durch Teflonringe abgedichtet. Während einer Langzeitstudie von etwa drei Monaten wurde visuell kein Füllhöhenunterschied festgestellt (System Wasser-Dekan- $\text{C}_{12}\text{E}_4^{\text{S}}$ bei Raumtemperatur).

Die Zelle ist wie die optischen Bauteile in einem linearen Verschiebeelement montiert. Zusätzlich ist die gesamte Zellenanordnung an einer durch vier Linearkugellager stabilisierten Vorschubeinheit (Isert-Elektronik) befestigt. Mittels eines Handrads kann die Meßzelle in ihrer Höhenlage spielfrei um maximal 12 cm verstellt werden. In Kombination mit der Spiegeljustierung kann so der jeweilige Grenzwinkel der Totalreflexion (siehe Abschnitt 6.1.3) eingestellt werden (bei einem Mindestwinkel von etwa 68°). Außerdem hat man die Möglichkeit, eine I-I-Grenzfläche sowohl von der unteren als auch von der oberen Phase her zu untersuchen.

In der Zellenwandung befinden sich vier zylindrische Bohrungen ($\Phi = 10 \text{ mm}$) für einen Wasserkreislauf. Daran ist ein Durchlaufthermostat (Durchsichtthermostat D40, Lauda) angeschlossen, der mit einem Kühlthermostaten (RMS6, Lauda) in Reihe geschaltet ist. Die Temperatur innerhalb der Meßzelle wird mit einem Thermistor (K29, Siemens) gemessen. Der Temperaturfühler ist nicht mit einer Schraubverbindung versehen, so daß

S : C_{12}E_4 = Dodecyltetraglykoether, zur Nomenklatur siehe auch Abschnitt 3.1

die Eintauchtiefe frei wählbar ist. Zur Befestigung und Abdichtung wurde er mit Teflonband umwickelt.

Der Spannungsabfall über dem Thermistorwiderstand wird an einem 4^{1/2}-stelligen Panelmeter angezeigt. Das Panelmeter ist mit einer Konstantstromquelle ($I = 1 \mu\text{A}$) versehen und verfügt über einen Meßbereich von 200 mV. Die Kalibrierung des Thermistors gegen ein Pt-100-Widerstandsthermometer ergab folgende Funktion $u(T)$:

$$u(T) = u(0) \exp \left[b \left(\frac{1}{273.15 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2-34)$$

mit $u(0) = 246.70 \text{ mV}$
 $b = -3345.01 \text{ K}$
 $u(T) = \text{Anzeige des Panelmeters in mV}$
 $T = \text{Temperatur in K}$
(Bereich $\approx 293 \text{ K}$ bis 303 K)

Daraus ergibt sich eine Temperaturlösung von $\pm 2 \text{ mK}$ (bei 293 K) bzw. $\pm 4 \text{ mK}$ (bei 303 K) und eine untere Meßgrenze bei etwa 278 K . Die Temperaturkonstanz im Innern der Zelle war $\pm 0.02 \text{ K}$.

Da die gesamte Zellenanordnung (inkl. Halterung und Vorschubeinheit) nur Schraubverbindungen enthält, können einzelne Teile leicht ausgewechselt oder gereinigt werden. Dies gilt besonders für die Fenster der Meßzelle.

2.2.4 Detektions- und Analyseneinheit

Das von der Oberfläche bzw. der Grenzfläche gestreute Licht wird von einem Photomultiplier detektiert. Bei Heterodynmessungen ist eine hohe Quantenausbeute das entscheidende Kriterium bei der Auswahl des geeigneten Multipliers [47]. Der hier verwendete

Detektortyp (9658R, EMI) hat bei der Wellenlänge des He-Ne-Lasers eine Quantenausbeute von etwa 10%.

Auf das Gehäuse des Multipliers ist ein Vorsatz mit einem Interferenzfilter ($\lambda_{\max} = 632.8 \text{ nm}$, FWHH = 10 nm, Oriol) und einer Lochblende aufgeschraubt. Es standen Lochblenden mit einem Durchmesser von 1 mm, 1.5 mm und 2 mm zur Verfügung. Die Lochblende mit $\Phi = 1 \text{ mm}$ ergab das günstigste Signal-/Rauschverhältnis und wurde daher für die Messungen verwendet.

Der Detektor ist fest auf einer Vorschubeinheit montiert (Isert-Elektronik, siehe auch Abschnitt 2.2.3). Diese Einheit ist mit einem Schrittmotor versehen, der über eine softwaremäßig betriebene Steuerung angesprochen wird [§] (Schrittmotor und Steuerung sind ebenfalls von Isert-Elektronik). Mit der gewählten Kombination aus Verschiebeeinheit und Schrittmotor wird eine lineare Verstellung des Detektorsystems um maximal 50 cm mit einer Auflösung von $6.25 \mu\text{m}/\text{Schritt}$ ermöglicht. Bei der vorliegenden Anordnung erfolgte die Verschiebung parallel zur Grenzfläche und vertikal zur Einfallsebene des Laserstrahls (entspricht horizontaler Detektion, siehe Abschnitt 2.1.2)).

Das Ausgangssignal des Multipliers wird auf einen Verstärker (PAR 113, EG&G) gegeben. Dieser Verstärker verfügt über verschiedene Verstärkungsfaktoren (10 - 10000) sowie über einstellbare Hoch- (3 Hz - 300 kHz) und Tiefpaßfilter (DC - 1 kHz). Die Signale wurden meist um den Faktor 100 verstärkt und die anderen Parameter wurden je nach Frequenzbereich des Nutzsignals gewählt. Das verstärkte und evtl. gefilterte Zeitsignal wird mit einem mikroprozessorgesteuerten Analysator weiterverarbeitet. Als Signalanalysator wird ein zweikanaliges Gerät der Firma Iwatsu (Modell SM-2100 B) verwendet. Damit kann sowohl eine Analyse in der Frequenzdomäne

u.a. lineares Spektrum (FFT = Fast Fourier Transformation)

Leistungsspektrum

Kohärenzfunktion

§: über den user-port des on-line Rechners CBM 8296D

als auch in der Zeitdomäne

u.a. **Autokorrelation**

Mittelung (Summation bis zu 32000, Exponentiell, Peak)

durchgeführt werden. Es können Frequenzen im Bereich von DC bis 100 kHz mit einstellbarer Anzahl der Abtastpunkte

512, 1024, 2048 bzw. 4096 (Zeitbereich)

128, 256, 512 bzw. 1024 (Frequenzbereich)

untersucht werden. Der kleinste Frequenzbereich ist von DC bis 0.2 Hz. Eine hohe Auflösung im niederfrequenten Bereich ist besonders bei Messung sehr kleiner Grenzflächenspannungen erforderlich, da die Leistungsspektren dann um 0 Hz zentriert und nur wenige Hertz breit sind.

Eine Vielzahl von Rechenoperationen (u.a. Integration, Differentiation) steht für die Weiterverarbeitung des Signals zur Verfügung. Durch die hardwaremäßige Verdrahtung sämtlicher Funktionen wird eine geringe Rechenzeit erzielt (z.B. 100 ms für eine FFT von 1024 Punkten). Mit einem im Gerät integrierten 12-bit A/D-Wandler wird das analoge Multipliersignal digitalisiert und gemäß der gewählten Einstellung analysiert. Zusätzlich eingebaute Filter verhindern den sogenannten Aliasing-Effekt [62].

Die berechneten Leistungsspektren werden auf einem 6-Zoll Bildschirm dargestellt. Sie können zwischengespeichert (16 KByte Speicher), auf einen Plotter ausgegeben (7470A, Hewlett-Packard) oder von einem Rechner (CBM 8296D, Commodore) ausgelesen und auf Disketten abgespeichert werden. Die Abb. (2-7) und Abb. (2-8) zeigen Bildschirm-Hardcopies eines Leistungsspektrums und der entsprechenden Autokorrelationsfunktion. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Auswertung der Leistungsspektren vorgezogen, da so Störsignale leichter identifiziert werden können.

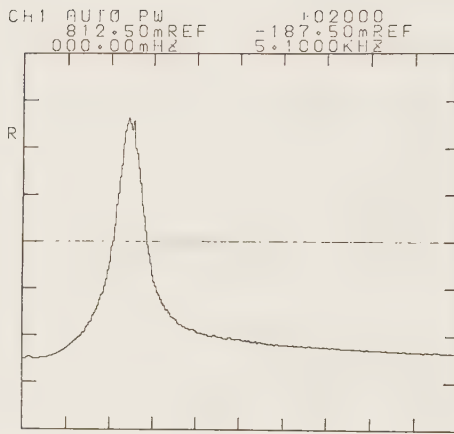


Abb. (2-7): Leistungsspektrum, System Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$, (Raumtemperatur)

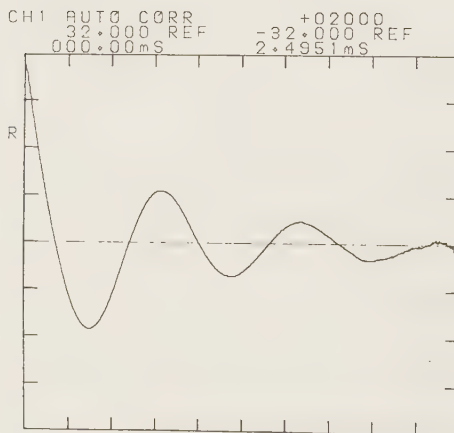


Abb. (2-8): Autokorrelationsfunktion, System s.o.

2.3 Rechnerprogramme

Tabelle (2-6) gibt eine Übersicht der bei dieser Arbeit verwendeten Programme.

Tabelle (2-6): Rechnerprogramme

Computer	Programmname	Aufgabe des Programmes
Commodore 64	SPEKTRUM	Berechnung und Darstellung theoretischer Spektrenformen (Eingabewerte: σ , ρ , ρ' , η , η' , q)
CBM 8296D	datrans6	Datenübertragung Analysator $\xrightarrow{\text{IEEE}}$ CBM
CBM 8296D	Motormanía	Schrittmotorsteuerung
CBM 8296D	Grenz	Berechnung der Grenzflächenspannung Eingabewerte: ρ , ρ' , η , η' , q , $\Delta v/2$ bzw. S_r und S_i (siehe Kapitel 5)
CBM 8296D	mal 4	nichtlineare Anpassung
HP 9000/217	KURVE	nichtlineare Anpassung

Bis auf das Programm "KURVE" wurde die Software eigens für die vorliegende Arbeit erstellt. Das Programm "mal 4" ist eine Basic-Version von "CURFIT" (siehe Bevington [63]). Es erlaubt gewichtete Anpassungen mit verschiedenen Wichtungsfaktoren. Jedoch wurde es nur bei der Bestimmung der Thermistoreichfunktion verwendet.

Sämtliche Anpassungen an die Kapillarwellenspektren wurden mit dem Programm "KURVE" auf dem Hewlett-Packard-Rechner durchgeführt, da dieser wesentlich schneller arbeitet als der on-line verwendete Commodore-Rechner (etwa Faktor 20-30). Der

Meßdateien wurden dazu über die RS 232 - Schnittstelle eines CBM 720 direkt auf den HP-Rechner übertragen. Eine Anpassung dauerte je nach Anzahl der Punkte und Fit-Parameter dennoch zwischen 5 und 30 Minuten.

3 PHASENVERHALTEN UND GRENZFLÄCHENSpannung

3.1 Phasenverhalten von Systemen des Typs Wasser-Öl-nichtionisches Tensid

Eine Vielzahl industrieller Anwendungen (z.B. Farben, Kosmetika, tertiäre Erdölförderung) und theoretischer Aspekte (u.a. kritische Punkte höherer Ordnung) haben in den letzten Jahren zu einem verstärkten Interesse an flüssigen Mehrkomponenten-Systemen geführt. Schwerpunktartig wurden dabei Systeme untersucht, die sogenannte Mikroemulsionen ausbilden, da dort sehr kleine Grenzflächenspannungen (Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} mN m^{-1}) auftreten. Unter Mikroemulsionen versteht man transparente stabile Mischungen von Wasser, einem Kohlenwasserstoff und einem Tensid [64] oder auch stabile Phasen eines Wasser (bzw. Salzlösung)-Öl-Tensid-Co-Tensid (überwiegend kurzkettige Alkohole)-Systems, welche alle Komponenten in variablen Verhältnissen enthalten [65]§. In Dreikomponenten-Systemen des Typs Wasser - Öl - nichtionisches Tensid kann abhängig

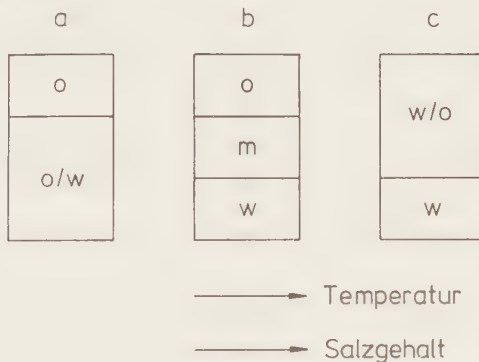


Abb. (3-1): Phasenverhalten in Abhängigkeit von Temperatur bzw. Salzgehalt

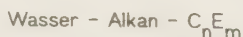
(o/w = Öl-in-Wasser-Emulsion , w/o = Wasser-in-Öl-Emulsion,
m = mittlere tensidreiche Phase)

§: Bei geeigneter Zusammensetzung und Temperatur bildet sich eine Mikroemulsion spontan und ist stabil, während eine Makroemulsion nur mechanisch (z.B. Rühren) erzeugt werden kann und sich nach endlicher Zeit wieder auflöst.

von der chemischen Natur des Öls und des Tensids bei Temperaturänderung ein Dreiphasenbereich durchlaufen werden. Eine analoge Rolle wie die Temperatur spielt der Salzgehalt in Vierkomponenten- (+Elektrolyt) oder Fünfkomponenten- (+Co-Tensid) Systemen (siehe Abb. (3-1)).

Eine Klassifizierung des in Abb. (3-1) dargestellten Phasenverhaltens wurde von Winsor [66] vorgeschlagen (a, b, c entsprechen dabei den Winsor-Typen I, III, II). Bei Typ a handelt es sich um eine Mikroemulsion im Gleichgewicht mit einer öleichen Phase, Typ c ist eine Mikroemulsion im Gleichgewicht mit einer unteren wasserreichen Phase und Typ b ist eine Mikroemulsion im Gleichgewicht sowohl mit einer wasserreichen als auch mit einer oberen öleichen Phase. Bei Systemen, die eine dritte isotrope flüssige Phase ausbilden, wird diese Phase als middle-phase microemulsion, tensidreiche oder Mikroemulsions-Phase bezeichnet [67,68]. Von Shinoda [69] wurde der Begriff Phaseninversionstemperatur (im folgenden mit T_{PI} bezeichnet) eingeführt. Oberhalb von T_{PI} ist das Tensid überwiegend in der öleichen Phase, unterhalb von T_{PI} überwiegend in der wasserreichen Phase gelöst (vgl. Abb. (3-1)). Der Begriff Phaseninversionstemperatur ist allerdings irreführend, da der Existenzbereich des Dreiphasengebietes sich mitunter auf ein relativ breites Temperaturintervall (siehe Abb. (3-6)) erstreckt. Dennoch ist die Bezeichnung T_{PI} (entspricht PIT bei Shinoda [69]) heute recht gebräuchlich. Sie sollte allerdings nur im Zusammenhang mit Konzentrationsangaben verwendet werden [70]. Bei Temperaturen unterhalb des Dreiphasenbereiches ist das Tensid bei höheren Bruttokonzentrationen überwiegend in der wasserreichen Phase löslich. Neuere Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe [71] haben allerdings ergeben, daß dies für Tensidkonzentrationen kleiner als die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc = critical micelle concentration) nicht erfüllt sein muß. Bei sehr verdünnten Lösungen läßt die Lage des kritischen Punktes allein keine Rückschlüsse auf das Verteilungsgleichgewicht des Tensids zu.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein System des Typs



mit $C_nE_m = C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH$ (Alkylpolyglykolether)

untersucht. Daher wird in diesem Kapitel aus überwiegend makroskopischer Sicht das Phasenverhalten derartiger Systeme beschrieben. Einzelheiten zu anderen Themenbereichen (u.a. Zusammenhang zwischen Tensidstruktur und Phasenverhalten [72], Struktur von Mikroemulsionen [73,74]) sowie theoretische Modelle [75] sind den jeweiligen Literaturziten zu entnehmen. Zunächst wird das Phasenverhalten nichtionischer Tenside mit Wasser und anschließend das der entsprechenden Dreikomponenten-Systeme kurz diskutiert.

3.1.1 Wasser – nichtionisches Tensid

In Abb. (3-2) ist das Wasser-Tensid Phasendiagramm schematisch dargestellt.

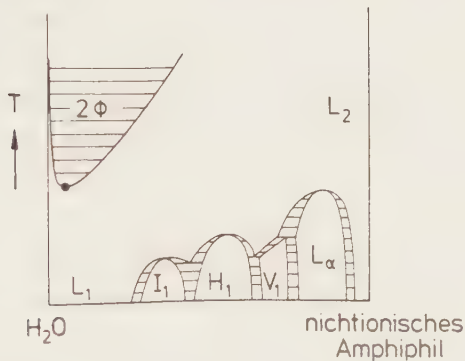


Abb. (3-2): Phasenverhalten des Systems Wasser-nichtionisches Tensid bzw. Amphiphil (nach Kahlweit und Strey [76])

Neben einer oberen Mischungslücke (mizellare Lösung im Gleichgewicht mit einer Wasserphase, die wahrscheinlich aus einer sehr verdünnten mizellaren Lösung gebildet wird) mit einer unteren kritischen Entmischungstemperatur[§] (Cloud-Point T_{CP}) bilden sich (bei langkettigen Tensiden) bei höheren Tensidkonzentrationen und tieferen Temperaturen (oft unterhalb der Cloud-Point Temperatur T_{CP}) flüssig-kristalline Zustandsbereiche aus.

§: Es handelt sich um eine geschlossene obere Mischungslücke, die auch eine obere kritische Entmischungstemperatur hat. Da dies für die weitere Betrachtung irrelevant ist, ist das Phasendiagramm entsprechend vereinfacht dargestellt.

In Abb. (3-2) sind mit I_1 und V_1 kubische, mit H_1 hexagonale, mit L_α lamellare Phasen, mit L_1 mizellare und mit L_2 tensidreiche Lösungen bezeichnet (Nomenklatur nach Tiddy [77]). Die Strukturen der lyotropen Mesophasen (I_1 , V_1 , H_1 , L_α) werden von Laughlin [78] beschrieben. Mitchell et al. [79] haben eine Reihe von Wasser- C_nE_m -Systemen mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die Phasenstrukturen wurden aus den beobachteten Texturen bestimmt. Mizellare Lösungen und kubische Phasen sind optisch isotrop und zeigen daher keine Texturen. Sie wurden anhand des großen Viskositätsunterschiedes zwischen beiden Phasentypen und einer Diskontinuität des Brechungsindex an der Phasengrenze mizellare Lösung / kubische Phase identifiziert. In Abb. (3-3) sind Ergebnisse für Tenside der Reihe $C_{12}E_m$ wiedergegeben (aus [79]). Die schmalen Koexistenzbereiche zwischen den flüssig-kristallinen Phasen sind in diesen Darstellungen nicht mit eingezeichnet. Weitere Bezeichnungen sind der Originalarbeit zu entnehmen. Man erkennt, daß die Bereiche I_1 , V_1 und H_1 erst ab einem bestimmten Ethoxylierungsgrad auftreten (H_1 , V_1 erstmals bei $C_{12}E_8$, I_1 nur bei $C_{12}E_8$). Die Cloud-Point Temperatur verschiebt sich mit steigendem Ethoxygruppenanteil von 277 K (Wasser- $C_{12}E_4$) bis 350 K (Wasser- $C_{12}E_8$). Man erklärt sich die Entstehung der oberen Mischungslücke in diesen Systemen durch das Zusammenwirken zweier Effekte:

- a) Hydratation der Mizellen (Wasserstoffbindungen zwischen den hydrophilen Ethoxygruppen des Tensids und den umgebenden Wassermolekülen) führt zu einer effektiven Abstoßungsenergie bei gegenseitiger Annäherung zweier Mizellen
- b) van der Waals-Wechselwirkungen bewirken eine gegenseitige Anziehung von Mizellen im wäßrigen Medium

Bei tiefen Temperaturen überwiegt der Einfluß der Hydrationskräfte, wodurch eine isotrope mizellare Lösung stabilisiert wird. Mit steigender Temperatur werden die Wasserstoffbindungen geschwächt, und es überwiegt der Einfluß der van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Mizellen, was zur "Kondensation" (Ausscheidung) einer konzentrierten mizellaren Lösung führt. Man nimmt an, daß sich bei der Cloud-Point Temperatur T_{CP} die beiden Effekte gerade die Waage halten [77,80].

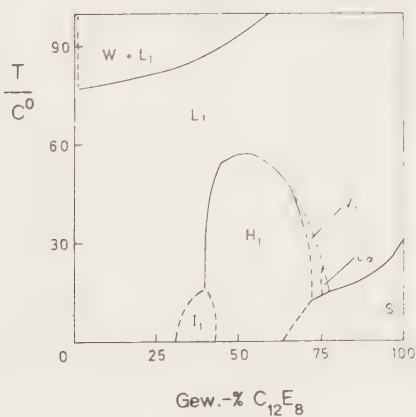
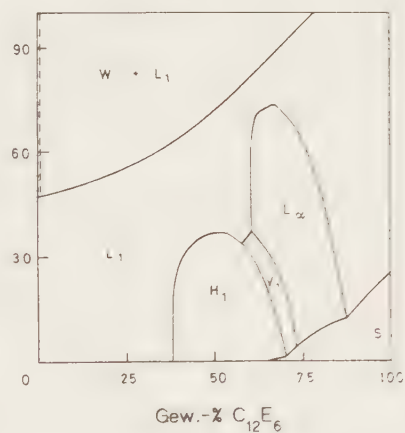
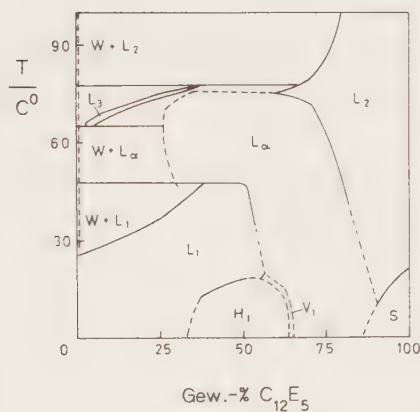
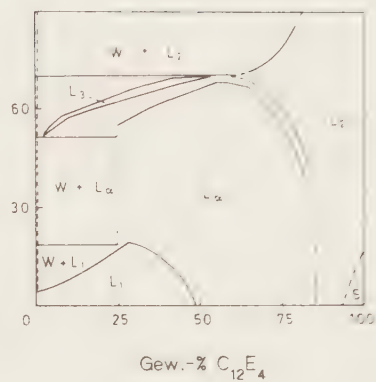
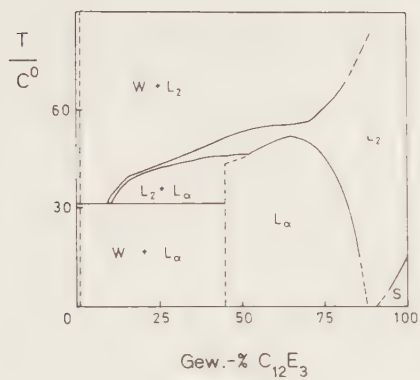


Abb. (3-3): Phasendiagramme von Wasser- $C_{12}E_m$ -Systemen

(aus Mitchell et al. 1991)

Längere Ethoxygruppen bewirken eine Zunahme der Abstoßungskräfte zwischen den Mizellen aufgrund verstärkter Hydratation. Die Cloud-Point Temperatur steigt also. Längere Alkanketten des Tensids hingegen führen zu einer Erhöhung der van der Waals Anziehungskräfte und damit zu einer Absenkung von T_{CP} .

Insgesamt wird mit steigendem Ethoxylierungsgrad der Tenside das Phasendiagramm einfacher; beispielsweise werden Temperatur- bzw. Konzentrationsbereiche, in denen eine isotrope Lösung vorliegt, größer. So findet man bei Wasser- $C_{12}E_8$ über den gesamten Konzentrationsbereich ein ca. 20 K breites Temperaturintervall (von etwa 328 K bis 348 K), in dem durch Zugabe von Tensid zu einer wäßrigen Lösung keine hochviskose Phase (V_1) durchlaufen wird. In der Reihe Wasser- $C_{12}E_4$ bis $-C_{12}E_8$ nimmt der Zustandsbereich der lamellaren Phase zugunsten der hexagonalen Phase ab. Dies ist mit dem größeren Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe an einer Grenzfläche zu erklären.

Hochviskose Zwischenbereiche, die bei Verdünnungsreihen auftreten können, stellen besonders in der Anwendungstechnik ein großes Problem dar.

3.1.2 Wasser - Öl - C_nE_m

Die Entstehung und Klassifizierung von Dreiphasenbereichen in den hier betrachteten Systemen wurde von Kahlweit und Strey [81,82] ausführlich beschrieben. Hier werden nur die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.

Es besteht ein Zusammenspiel zwischen der oberen kritischen Mischungslücke des Wasser-Tensidsystems und der Öl-Wasser-Mischungslücke. Bildet das System bei Temperaturänderung drei flüssige Phasen aus, so erscheint das Dreiphasengebiet (siehe Abb. (3-4)) als untere kritische Konnode beim Endpunkt der kritischen Linie cp_β (mit cp_β : kritischer Punkt zwischen Wasser- und Tensidphase) und verschwindet bei weiterer Temperaturerhöhung als obere kritische Konnode beim Endpunkt der kritischen Linie cp_α (mit cp_α : kritischer Punkt zwischen Alkan- und Tensidphase). Dabei "wandert" die Ten-

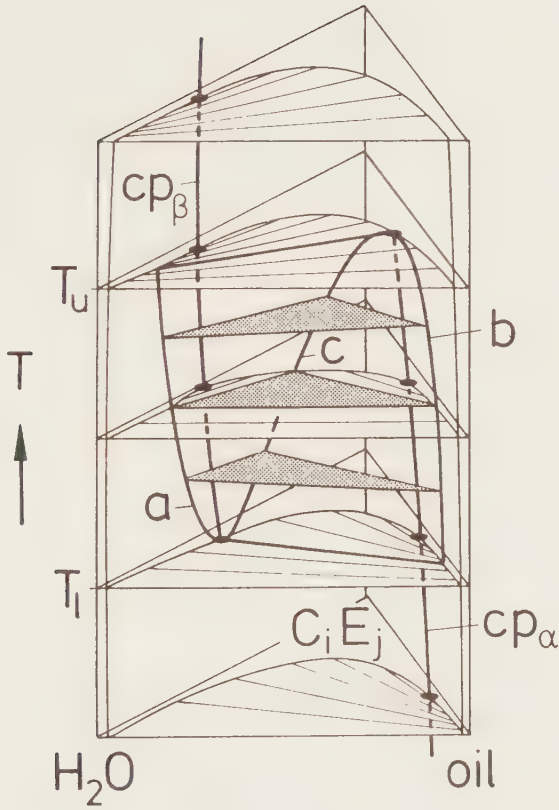


Abb. (3-4): Phasenprisma des Systems Wasser-Öl- C_nE_m ($=C_iE_j$)

(aus Kahlweit/Strey 176 I)

sidphase von der wasserreichen (bei $T = T_l$) bis zur ölreichen Seite (bei $T = T_u$), während sich die Zusammensetzung der beiden anderen Phasen nur wenig ändert (gekennzeichnet durch die Linien c bzw. a und b in Abb. (3-4)). Das Auftreten eines Dreiphasengebietes ist also mit einer "zerbrochenen" kritischen Linie korreliert und das Temperaturintervall dieses Bereichs ist durch zwei kritische Endpunkte begrenzt (siehe dazu Abb. (3-5); mit LCEP: lower critical end-point, UCEP: upper critical end-point).

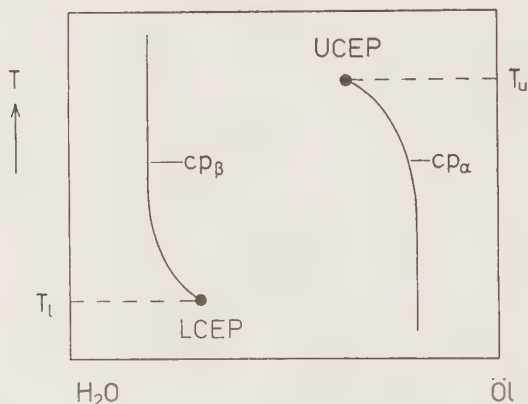


Abb. (3-5) Projektion der kritischen Linien cp_α und cp_β auf die Wasser-Öl-Seite des Dreikomponenten-Systems Wasser-Öl-Tensid (schematisch)

Die in Abschnitt 3.1.1 erwähnten flüssig-kristallinen Bereiche erscheinen auch im Dreikomponenten-System. Doch liegen sie meist bei deutlich höheren Tensid-Konzentrationen und tieferen Temperaturen als das interessierende Dreiphasengebiet vor. Dies wird in Abb. (3-6) schematisch für einige isotherme Schnitte durch das Phasenprisma veranschaulicht. Bei der Messung in der Nähe von Dreiphasenbereichen spielen diese Mesophasen häufig keine Rolle.

Einige Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit den Existenzbereichen der tensidreichen Phase. Hervorzuheben sind dabei die Arbeiten von Friberg et al. [83,84] sowie Shinoda und Kunieda [85,86]. Friberg verwendet in seinen Darstellungen den Begriff "getrennter isotroper Bereich" für die dritte Phase. Eine systematische Untersuchung wurde aber

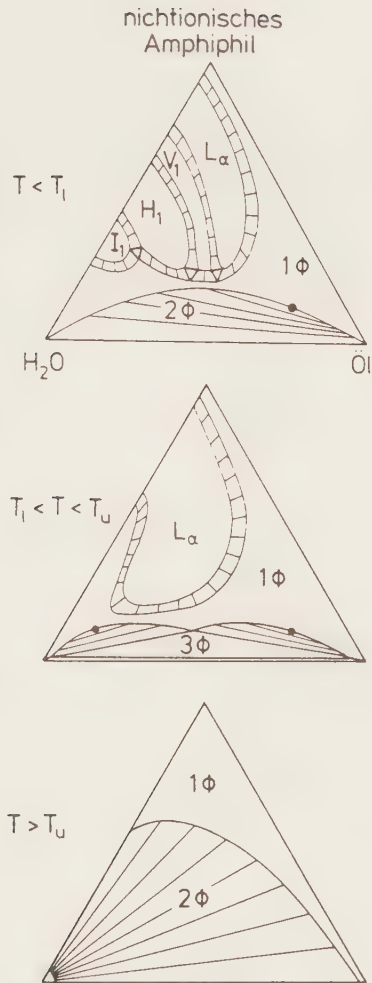


Abb. (3-6): Ausdehnung der lyotropen Mesophasen in das Gibbs'sche Phasendreieck bei verschiedenen Temperaturen (aus Kahlweit/Strey 1961)

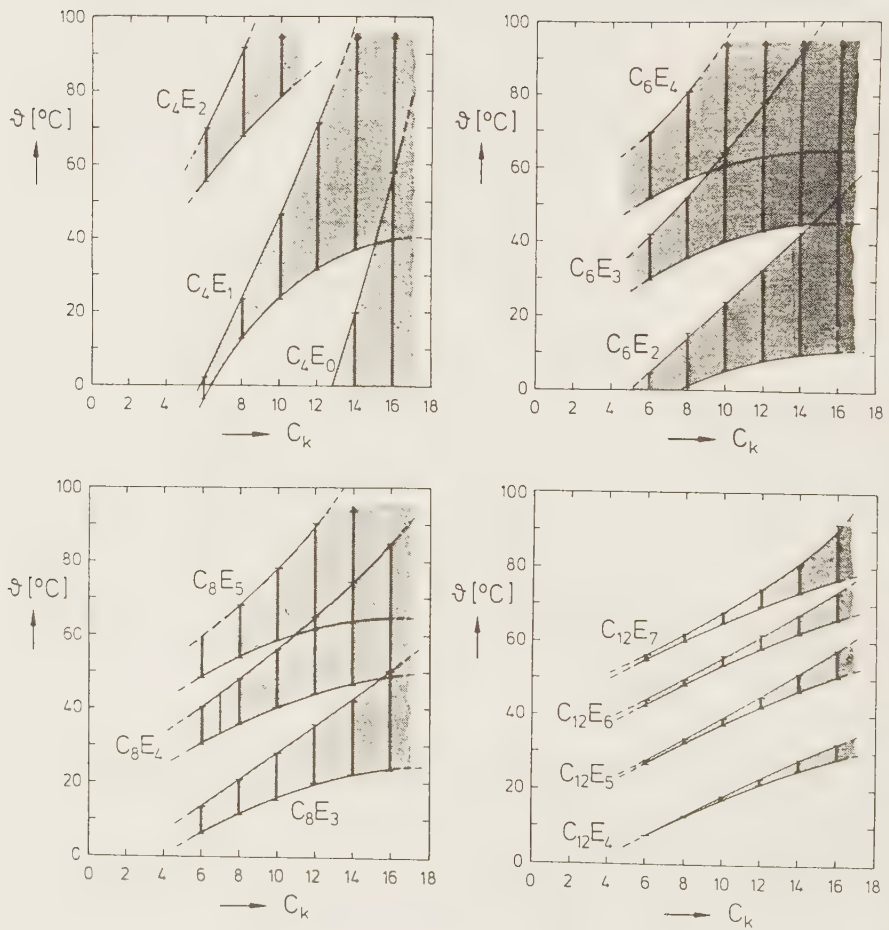


Abb. (3-7): Temperaturintervalle von Dreiphasengebieten in verschiedenen Wasser-Öl- C_nE_m -Systemen (aus Kahlweit/Strey 176 I)

erstmal von Kahlweit und Strey 1761 an einer Vielzahl von Wasser-Öl- C_nE_m -Systemen durchgeführt. Ihre Ergebnisse der Dreiphasen-Temperaturintervalle sind in Abb. (3-7) dargestellt. Allgemein kann man daraus entnehmen, daß sowohl die mittlere Temperatur T_m ($T_m = (T_u + T_l)/2$) als auch die Intervallbreite ($T_u - T_l$) des Dreiphasenbereichs für ein gegebenes Tensid mit zunehmender Kettenlänge des Alkans, und ebenso bei gleichbleibender Kettenlänge des Alkans mit zunehmendem hydrophoben Anteil des Tensids ansteigt.

Bei den Tensiden des Typs $C_{12}E_m$ können sehr schmale Temperaturbereiche des Dreiphasengebietes auftreten[§]. Die Intervallbreite wiederum kann mit dem Abstand zu einem trikritischen Punkt korreliert werden 1871:

$$\Delta T \equiv (T_u - T_l) \sim (T_m - T_{tcp})^{3/2} \quad (3-1)$$

mit T_m = mittlere Temperatur des Dreiphasenbereiches
 T_{tcp} = Temperatur des trikritischen Punktes

Systeme mit kleinen ΔT -Werten müßten sich demnach nah-trikritisch verhalten. Welche Konsequenzen dies für den Verlauf der Grenzflächenspannung bei Annäherung an ein schmales Dreiphasengebiet hat, wird ausführlich in den Kapiteln 3.2 und 7 diskutiert.

3.1.3 Empirische Gleichungen zur Bestimmung der Temperaturlage des Dreiphasengebietes

Da einige Tensidsysteme stark zur Emulsionsbildung neigen (so z.B. das in dieser Arbeit untersuchte System Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$), kann die mittlere Temperatur T_m des Dreiphasenbereiches experimentell oft nur ungenau und mit erheblichem Zeitaufwand bestimmt werden. Daher ist es nützlich, wenn T_m anhand leicht zugänglicher Größen festgelegt werden kann. Buzier und Ravey 1881 entwickelten für den hier betrachteten Systemtyp eine empirische Beziehung (Gleichung (3-2)), in der die Phaseninversionstemperatur T_{PI} mit einfachen Systemparametern verknüpft wird:

§: im System Wasser-Oktan- $C_{12}E_4$ beträgt die Differenz $T_u - T_l$ nur etwa 0.6 K

$$T_{PI} \approx A + 15.5 \text{ K} \cdot \text{HLB} + 1.8 \text{ K} \cdot \text{ACN} + \left(\frac{\partial T_{PI}}{\partial S} \right) \cdot S \quad (3-2)$$

mit $A \approx 113 \text{ K}$

HLB = HLB-Wert (hydrophile lipophile balance) des Tensids

ACN = Kohlenstoffzahl des Alkans (alkane carbon number)

S = Salinität der wäßrigen Lösung

Der HLB-Wert eines nichtionischen Tensids wird üblicherweise mit folgender Formel berechnet [70,76]:

$$\text{HLB} = 20 \cdot M_H / M \quad (3-3)$$

mit M_H = Molmasse des hydrophilen Anteils

M = Molmasse des gesamten Moleküls

In der vorliegenden Arbeit wird T_{PI} synonym mit T_m verwendet. Gleichung (3-2) gibt die experimentell gefundene Abhängigkeit des T_{PI} -Wertes von der Kettenlänge des Alkans bzw. dem HLB-Wert qualitativ richtig wieder (vgl. Abb. (3-7), bei gleicher Länge der hydrophoben Gruppe nimmt der HLB-Wert mit steigendem Ethoxygruppenanteil zu). Je nach Definition des HLB-Wertes erhält man aber deutlich verschiedene Absolutwerte. In Tabelle (3-1) sind für einige Systeme T_{PI} -Werte, die aus unterschiedlichen HLB-Berechnungen resultieren, sowie entsprechende Literaturdaten aufgeführt.

Eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell gefundenen Werten erhält man mit dem von Buzier und Ravey verwendeten HLB-Wert (=10.2 für $C_{12}E_4$). Gleichung (3-2) ermöglicht eine einfache qualitative Abschätzung, kann jedoch nur bei einheitlicher HLB-Definition sinnvoll angewendet werden.

An dieser Stelle muß man anmerken, daß das HLB-Konzept recht umstritten ist. Es wurde ursprünglich von Griffin 1891 entwickelt, um allein aus der Struktur des Tensids den gewünschten Emulsionstyp (Öl-in-Wasser oder Wasser-in-Öl) vorherzusagen zu

Tabelle (3-1): Vergleich der aus Gleichung (3-2) berechneten T_{PI} -Werte mit Literaturdaten (alle Angaben in K)

System	T_{PI} (HLB=10.7) (aus (3-3))	T_{PI} (HLB=10.2) (aus 188 I)	T_{PI} (Lit., siehe 188 I)
Wasser-Heptan- $C_{12}E_4$	291	284	286
- " - Dekan - " -	297	289	288
- " - Hexadekan - " -	308	300	298

können. Da zu der Zeit noch keine Phasendiagramme der hier betrachteten Systeme gemessen worden waren, konnte Griffin nicht alle Faktoren berücksichtigen. Der HLB-Wert allein ist kein hinreichendes Kriterium, um ein nichtionisches Tensid hinsichtlich der Solubilisierungskapazität (Erhöhung der gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Öl) einordnen zu können [76 I].

In der vorliegenden Arbeit wurden Cloud-Point Temperaturen (Literaturwerte siehe Tabelle (3-2)) mit T_m -Werten (aus [76 I]) verglichen.

Tabelle (3-2): Cloud-Point Temperaturen T_{CP} (in K) von Systemen des Typs

Wasser- C_nE_m [79,90 I]

m	3	4	5	6	7
n					
6	318				
8	278-281	313/316			
12			299.7	321	338

Dieser Vergleich ergab folgenden linearen Zusammenhang:

$$CN \approx 18.7 \cdot m/n - 1.2 \quad (3-4)$$

mit CN = Kohlenstoffzahl des Alkans, bei der $T_m = T_{CP}$
 m/n = Ethoxylierungsgrad (Maß für den hydrophilen Charakter des Tensids)

Aus Gleichung (3-4) kann die Temperaturlage des Dreiphasengebietes relativ zur Cloud-Point Temperatur des Systems Wasser-nichtionisches Tensid abgeschätzt werden. Ist die Kohlenstoffzahl des Alkans größer (kleiner) als CN , so liegt T_m oberhalb (unterhalb) von T_{CP} . Für einige Systeme ist CN als Funktion von m/n in Abb. (3-8) aufgetragen (experimentelle Werte).

Kurzkettige Tenside (besonders die C_4E_m -Reihe) folgen obiger Beziehung nicht. Gleichung (3-4) ist jedoch ganz nützlich, da oft nur Phasendiagramme der Wasser-Tensid Systeme bekannt sind (z.B. bei $C_{14}E_m$, $C_{16}E_m$ 179 I).

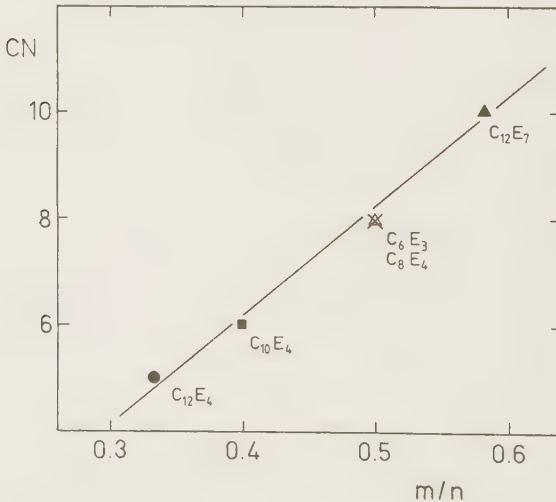


Abb. (3-8): CN als Funktion des Ethoxylierungsgrades

3.2 Verlauf der Grenzflächenspannung in Dreiphasengebieten

Bei Systemen, die Dreiphasengebiete ausbilden können, findet man sehr geringe Grenzflächenspannungen zwischen den koexistierenden flüssigen Phasen (σ bis $< 10^{-4} \text{ mN m}^{-1}$, siehe z.B. [28,91]). Als Ursache für diese geringen Werte kann vermutlich die Summe zweier Effekte angesehen werden:

- a) Adsorption einer grenzflächenaktiven Komponente an der Phasengrenze, wobei die Zusammensetzung der angrenzenden Bulkphasen sehr verschieden sein kann.
- b) Annäherung an einen kritischen Punkt, wobei die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen immer ähnlicher wird.

In der Nähe kritischer Punkte spielt der zweite Effekt die entscheidende Rolle für den Verlauf der Grenzflächenspannung. Bei Annäherung an einen kritischen Punkt entlang definierter thermodynamischer Wege läßt sich die Abnahme der Grenzflächenspannung durch folgendes universelles, d.h. systemunabhängiges, Potenzgesetz beschreiben:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot t^\mu \cdot (1 + A \cdot t^\Delta + \dots) \quad (3-4)$$

$$\text{mit } t = \frac{|T - T_c|}{T_c} \quad (\text{reduzierte Temperatur})$$

T_c = kritische Temperatur

σ_0, A = systemabhängige Proportionalitätskonstanten

μ = kritischer Exponent

(klassischer Wert = 1.5, aus Renormierungstheorie

hergeleiteter Wert = 1.26 [43])

$\Delta = 0.498 \pm 0.020$ (universell, aus Renormierungstheorie [43])

Der Klammerausdruck stellt einen Korrekturfaktor dar (correction to scaling), der in der Nähe des kritischen Punktes vernachlässigbar klein wird (dann ist $A \cdot t^\Delta \ll 1$). Im

folgenden wird gezeigt, daß Gleichung (3-4) nicht nur z.B. in binären Systemen bei Annäherung an den Cloud-Point erfüllt ist. Sie gilt auch bei dreiphasigen Systemen, wenn man sich einem der beiden kritischen Endpunkte nähert.

Wie schon in Abschnitt 3.1 erwähnt, kann das Temperaturintervall eines Dreiphasengebietes mit der Nähe zu einem I-I-I-trikritischen Punkt korreliert werden. Die Existenz dieses kritischen Punktes höherer Ordnung wird mit dem Erscheinen von Dreiphasengebieten verknüpft, die durch obere und untere kritische Endpunkte begrenzt sind [92]. An einem trikritischen Punkt sind die kritischen Endpunkte der in Abb. (3-5) eingezeichneten cp_{α} - und cp_{β} -Linien identisch. Das gleiche gilt für die Zusammensetzung der drei flüssigen Phasen. In Dreikomponenten-Systemen ist ein trikritischer Punkt gemäß der Gibbs'schen Phasenregel invariant bezüglich Druck, Temperatur und Zusammensetzung. Es ist also höchst unwahrscheinlich, daß man in diesen Systemen einen derartigen Punkt bei Normaldruck findet. Bei mehr als drei Komponenten hat man zusätzliche Freiheitsgrade und in einigen Vierkomponenten-Systemen sind trikritische Punkte experimentell gefunden worden [93,94].

Das asymptotische Verhalten verschiedener Größen wird bei Annäherung an einen trikritischen Punkt mit den gleichen Potenzgesetzen beschrieben, welche auch für einen kritischen Punkt gelten [43]. Die Absolutwerte der jeweiligen kritischen Exponenten sind jedoch anders und entsprechen außerdem denen, die anhand der klassischen Betrachtungsweise (van der Waals) ermittelt werden [43].

Für den Fall, daß die Distanz zu einem trikritischen Punkt konstant bleibt, leiten Lang, Lim und Widom [95] auf der Grundlage der Mean-Field-Theorie folgende parametrisierte Beziehungen für den Verlauf der Grenzflächenspannungen $\sigma_{\alpha\beta}$ und $\sigma_{\beta\gamma}$ zwischen den Phasen α , β und γ des Dreiphasengebietes her (für $T = \text{konst.}$):

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_0 (1+\delta)^3 (3-\delta)/(3+\delta^2)^2 \quad (3-5)$$

$$\sigma_{\beta\gamma} = \sigma_0 (1-\delta)^3 (3+\delta)/(3+\delta^2)^2 \quad (3-6)$$

Dabei ist δ eine Variable, welche die relative Position im Dreiphasengebiet angibt, mit $\delta = -1$ bzw. $+1$ an dem kritischen Endpunkt, an dem die Phasen α und β bzw. β und γ identisch werden und σ_0 entspricht dem Wert von $\sigma_{\alpha\beta}$ bzw. $\sigma_{\beta\gamma}$ bei $\delta = \pm 1$ (d.h. beim kritischen Endpunkt $\beta-\gamma$ bzw. $\alpha-\beta$; vgl. Abb. (3-9)).

Der aus (3-5) und (3-6) berechnete Verlauf der $\sigma_{\alpha\beta}$ - bzw. $\sigma_{\beta\gamma}$ -Kurven ist in Abb. (3-9) skizziert. Die Kurven sind zueinander symmetrisch und haben daher für $\delta = 0$ (= Mitte des Dreiphasengebiets) denselben Wert $\sigma_0/3$. Die Grenzflächenspannung der jeweiligen nichtkritischen Grenzfläche nimmt an den kritischen Endpunkten den Wert σ_0 an. Für $\delta = -1$ bzw. $\delta = +1$ verschwindet die Grenzfläche zwischen den identisch werdenden flüssigen Phasen und die Grenzflächenspannung wird Null.

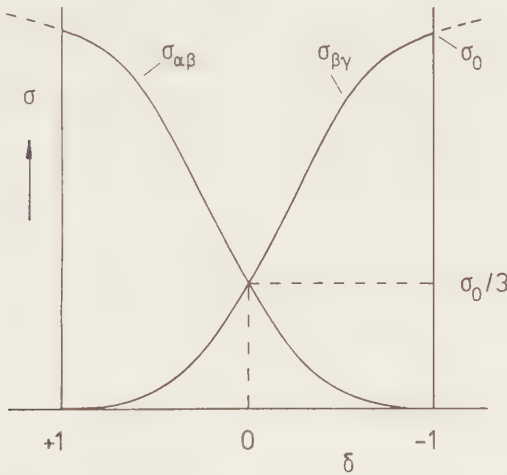


Abb. (3-9): Theoretischer Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der relativen Position im Dreiphasengebiet

$\delta = (2x_{\alpha}^I - x_{\beta}^I - x_{\gamma}^I) / (x_{\alpha}^I - x_{\gamma}^I)$, x^I = Molbruch der Komponente i in den einzelnen Phasen

Lang et al. können ihre experimentellen Ergebnisse am System Wasser-Benzol-Ethanol-Ammoniumsulfat mit den Gleichungen (3-5) und (3-6) beschreiben (in diesem System wurde erstmals ein I-I-I-trikritischer Punkt gefunden [93]).

Nähert man sich bei konstanter Zusammensetzung einem kritischen Endpunkt durch Temperaturänderung, so nimmt die Grenzflächenspannung der kritischen Grenzfläche gemäß Gleichung (3-4) (mit $\mu = 1.26$) ab. Scott [96] und Widom [97] leiten mit Hilfe der square-gradient Theorie her, daß man für den Exponenten μ einen Wert von 2 erhält, wenn bei konstanter relativer Position im Dreiphasengebiet ein trikritischer Punkt erreicht wird. Bei Untersuchungen am System $^3\text{He}/^4\text{He}$ wurde dies auch experimentell bestätigt [98].

Bei Annäherung an einen kritischen Endpunkt kann nach Rowlinson und Widom [99] ein crossing-over zwischen trikritischem und kritischem Verhalten stattfinden, wenn dieser Endpunkt sehr nahe an einem trikritischen Punkt liegt. Die Abnahme der Grenzflächenspannung erfolgt dann zunächst mit $\mu = 2$ und erst sehr nahe am kritischen Endpunkt mit $\mu = 1.26$. In Kapitel 7 wird beschrieben, daß man ein "quasitritritisches" Verhalten auch schon im Zweiphasengebiet beobachten kann.

4 EXPERIMENTELLES UND MESSERGEBNISSE

4.1 Substanzen

In Tabelle (4-1) sind die bei dieser Arbeit verwendeten Chemikalien zusammengefaßt.

Tabelle (4-1): Substanzen

Substanz	Hersteller	Reinheit
Isopentan (2-Methylbutan)	Riedel-de Häen	> 98.5% (GC)
Aceton	Riedel-de Häen	> 99.5% (GC)
Dekan	Fluka	> 99% (GC)
$C_{12}E_4$	Henkel	> 99% (GC)

Das verwendete Wasser wurde wie in älteren Untersuchungen zweifach destilliert (siehe z.B. Albrecht I 100 I und Baumer I 101 I). Vom Tensid wurde sowohl vor als auch nach längerem Erhitzen (über Nacht, bis ca. 310 K) ein IR-Spektrum aufgenommen. Es ergab sich daraus kein Hinweis auf Zersetzungsprodukte.

4.2 Vorbereitung der Tensidlösungen

Die Substanzen wurden auf einer Analysenwaage (85C, Mettler) in der Reihenfolge $C_{12}E_4$ -Dekan-Wasser direkt in ein Vorratsgefäß eingewogen. Die Gesamt-Zusammensetzung war bei allen Proben gleich:

$$m_{H_2O}/m_{Dekan} = 1 \pm 0.002; \text{ Gew.}\% C_{12}E_4 = 1.1 \pm 0.001$$

Schon bei der Einwaage bildete sich eine feine Emulsion. Das Vorratsgefäß wurde in den Durchsichtsthermostaten gehängt, mit dem gleichzeitig die Meßzelle temperiert wurde (siehe Abschnitt 2.2.3). Um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, wurde die Lösung anschließend mittels eines Aufsteckrührers ca. 10 Minuten bei der gewählten Temperatur gerührt, bei der später die Proben entnommen wurden.

Die intensive Durchmischung führte zu einer verstärkten Emulsionsbildung. Dabei war die Emulsion in der unteren Phase bei etwa 295 K derart stabil, daß nach einer Woche noch keine Auflösungstendenz festzustellen war (bei einem parallelen Langzeitexperiment auch nicht nach etwa drei Monaten). Die Emulsion in der organischen Phase war zwar deutlich instabiler, jedoch wurde auch diese Phase im betrachteten Zeitraum nicht vollkommen klar, sondern blieb milchig trüb.

Eine Messung mit der Kapillarwellenspektroskopie ist aber nur dann möglich, wenn mindestens eine der beiden flüssigen Phasen klar und die Grenzfläche schlierenfrei ist. Zusätzliche Streulichtanteile würden das Kapillarwellensignal verfälschen oder sogar vollkommen überdecken.

Um die Emulsion zu brechen und klare Lösungen zu erreichen, wurde die Probe auf ca. 310 - 315 K hochgeheizt, bis die obere Phase merklich aufklarte. Dies dauerte einige Stunden. Anschließend wurde die Lösung bis auf 291 K gekühlt. Bei der eingewogenen Tensidkonzentration befindet man sich dann im Dreiphasengebiet ($T_m \sim 291$ K, siehe Abb. (3-7)). Die Proben wurden bei dieser Temperatur über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag waren wäßrige und organische Phase klar und in der Mitte hatte sich eine dritte (emulsionsartige) Phase gebildet. Die Menge dieser Phase war relativ gering (im Vorratsgefäß betrug die Höhe der mittleren Phase nur etwa 2 mm). Der Thermostat wurde wieder auf die anfängliche Rührtemperatur eingeregelt und bis zur Probenentnahme wurde mindestens drei Tage, maximal eine Woche, gewartet. Meßreihen mit unterschiedlichen Standzeiten zeigten keinen signifikanten Unterschied in den Werten der Grenzflächenspannung (siehe Abschnitt 4.5.2.1). Man kann also davon ausgehen, daß die

untersuchten Lösungen im Gleichgewichtszustand vorlagen.

4.3 Zusatzmessungen

4.3.1 Dichten und Viskositäten

Die jeweiligen Dichtewerte wurden anhand der Reinstoffdaten von Dekan bzw. Wasser interpoliert. Bei der geringen Einwaagekonzentration an Tensid von 1.1 Gewichtsprozent kann man davon ausgehen, daß die Verbesserung der Löslichkeit zwischen Dekan und Wasser gering ist. Dies wurde auch durch Voruntersuchungen bestätigt, bei denen als Dichteunterschiede zwischen der equilibrierten organischen Phase und Dekan bzw. zwischen der wäßrigen Phase und reinem Wasser Werte in der Größenordnung von $0.001 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ festgestellt wurden[§]. Da in die Auswertung der Kapillarwellenspektren nur die *Summe* der Dichten eingeht, welche eine noch schwächere Konzentrationsabhängigkeit zeigt, ist es also legitim, mit den Dichten der Reinsubstanzen zu rechnen.

Die Viskositäten der koexistierenden flüssigen Phasen wurden von Tönnissen I 102 I bei verschiedenen Temperaturen mit einem Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter (Viskositätsmeßstation Viscoboy 2, Lauda) gemessen. Zur Temperaturmessung wurde derselbe Temperaturfühler verwendet, der auch bei der Kapillarwellenspektroskopie eingesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. (4-1) dargestellt. Die Streuung der Meßpunkte um die eingezeichneten Kurven entspricht in etwa der Streuung der Einzelwerte (ca. $\pm 1\%$). Zur Auswertung der Kapillarwellenspektren wurden die direkt gemessenen Viskositätswerte oder interpolierte Viskositätsdaten benutzt.

§: diese Messungen wurden von Rasch I 103 I mit einem Biegeschwinger-Dichtemeßgerät ausgeführt.

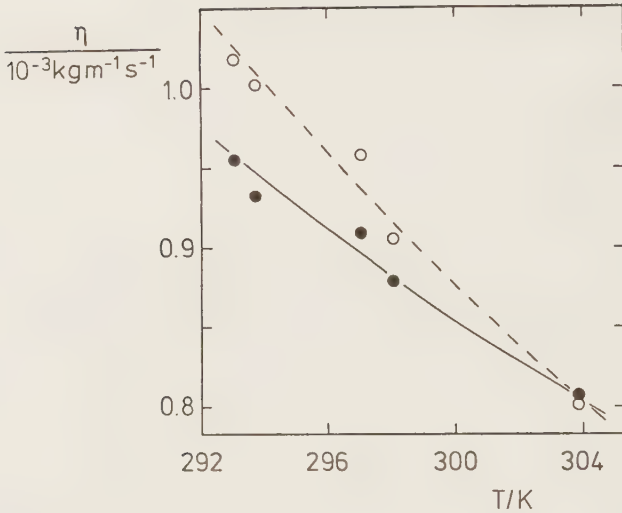


Abb. (4-1): Viskositäten der koexistierenden flüssigen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur
 O wässrige Phase, ● organische Phase

4.3.2 Konzentrationsbereich des Dreiphasengebietes

Da bezüglich des Temperaturintervalles bereits Literaturwerte [76] vorlagen, wurde in dieser Arbeit nur die Mindestkonzentration ($=c_{\min}$) an Tensid bestimmt, bei der durch eine Temperaturänderung ein Dreiphasengebiet durchlaufen wird. Vorbereitende Untersuchungen mit Proben zwischen 0.97 und 18.79 Gewichtsprozent $C_{12}E_4$ ($m_{H_2O}/m_{Dekan} = 1.24 \pm 0.25$)^S ergaben, daß $c_{\min}$ im Bereich zwischen 0.97 und 1.5 Gewichtsprozent Tensid liegt.

^S: $c_{\min}$ hängt nur schwach vom m_{H_2O}/m_{Dekan} - Wert ab [104]

Bei einer Einwaage von 1.1 Gewichtsprozent bildete sich im interessierenden Temperaturbereich eine tensidreiche Mittelphase, so daß die in Abschnitt 4.2 angegebene Gesamt-Zusammensetzung der Proben fast die untere Existenzgrenze des Dreiphasengebietes darstellt.

Das Temperaturintervall kann mit etwa 290 K bis 293 K angegeben werden. Wegen der Emulsionsbildung war es oft schwer, die dritte Phase als solche zu identifizieren. Zur qualitativen Analyse der Grenzflächenspannungswerte wird daher der von Kahlweit und Strey [76] angegebene T_m -Wert herangezogen.

4.3.3 Bestimmung des q - Wertes

Da die hier untersuchten Streuwinkel $\Delta\theta$ sehr klein waren, konnte die Wellenzahl q nach der Beziehung (2-14)

$$q = k_l \tan(\Delta\theta)$$

$$\text{mit} \quad \tan(\Delta\theta) = \frac{\Delta x}{l}$$

Δx = Distanz zwischen der Mitte der Meßblende und der des reflektierten Strahls (aus schrittmotorgesteuerter Verschiebung, siehe Abschnitt 2.2.4)

l = Distanz zwischen Streuzentrum und Meßblende entlang des Strahlengangs

ermittelt werden[§]. Für l kann dabei ein Wert von (204.1 ± 0.5) cm angegeben werden. Der Δx -Wert ist mit einer absoluten Unsicherheit von ca. ± 0.1 mm behaftet (siehe Abschnitt 4.4). Damit ergeben sich die in Tabelle (4-2) aufgeführten maximalen Fehler.

§: $0.14^\circ < \Delta\theta < 0.42^\circ \rightarrow \sin(\Delta\theta) \approx \tan(\Delta\theta)$, diese Annahme ist hier bis auf mindestens $3 \cdot 10^{-3}\%$ erfüllt.

Tabelle (4-2): Apparativ bedingte Fehler des q -Wertes

q/m^{-1}	$\frac{\Delta q}{q}/\%$
30000	1.9
60000	1.1
90000	0.8
120000	0.7

Bei den Messungen der I-I-Grenzflächenspannungen resultiert mit $\bar{q} \approx 45000 \text{ m}^{-1}$ ein Fehler von $\pm 1.3\%$.

Sämtliche Eingabedaten (ρ , ρ' , η , η' , q), die bei der Berechnung der Grenzflächenspannung benötigt wurden, sind im Anhang angegeben. Das gleiche gilt für die Auswertung der Leistungsspektren für die Aceton- und Isopentanoberflächen.

4.4 Durchführung einer Messung

Im folgenden wird die Verfahrensweise am Beispiel des Tensidsystems beschrieben. Nach entsprechender Vorbereitung der Tensidlösungen wurden Proben der wäßrigen bzw. der organischen Phase aus dem thermostatisierten Vorratsgefäß entnommen. Dabei wurde die Zelle zunächst mit ca. 10 ml der oberen Phase gefüllt. Anschließend wurden ca. 7 ml der unteren Phase *vorsichtig* unterschichtet, um eine neuerliche Emulsionsbildung zu vermeiden. Das Volumenverhältnis der beiden Phasen entsprach in etwa der Einwaage an Wasser und Öl.

Bis zum Beginn der Messungen wurde mindestens zwölf Stunden lang gewartet, um eine möglichst glatte Grenzfläche zu erhalten. Bildeten sich Bläschen oder Schlieren an

der Grenzfläche, wurde das System kurz aufgeheizt und anschließend wieder zur Meßtemperatur heruntergekühlt. Schlierenbildung erschwerte die Messung besonders bei sehr kleinen Grenzflächenspannungen in der Nähe des Dreiphasengebietes (spontane Emulsionsbildung). Die Grenzflächenspannungswerte vor und nach einem Aufheizvorgang zeigten keinen signifikanten Unterschied (siehe Tabelle A6 und Abschnitt 4.5.2.2.2).

Sobald um den reflektierten Strahl herum kein diffuses Streulicht mehr zu erkennen war, wurde die eigentliche Messung gestartet. Mit Hilfe des Eintrittsspiegels wurde ein geeigneter Einfallswinkel eingestellt (siehe Abschnitt 6.1.3). Durch Drehung des Austrittsspiegels wurde der reflektierte Laserstrahl auf die Höhe der Photomultiplier-Meßblende gelenkt. Anschließend wurden die Mitte der Meßblende und die des reflektierten Strahls durch eine rechnergesteuerte Verschiebung des Detektionssystems im Einzelschrittmodus zur Deckung gebracht (Nullstellung). Dies war visuell auf ca. ± 0.1 mm möglich. Danach wurde die dem q-Wert entsprechende Verschiebungsstrecke Δx (in mm) am Rechner eingegeben und abgefahren (Programm "Motormania", Tabelle (2-6)).

Die am Multiplier angelegte Hochspannung betrug bei allen Messungen 850 V. Am Verstärker wurden Filterbereich und Verstärkungsfaktor eingestellt. Um den geeigneten Frequenzbereich herauszufinden, wurde das verstärkte Multipliersignal mit einer geringen Zahl von Mittelungen ($N \approx 100$) analysiert (Stellung Auto mode, Funktion AUTO PW am Signalanalysator). Waren die günstigsten Einstellparameter ermittelt, so wurde die Zahl der Mittelungen erhöht ($1000 < N < 2000$) und das Leistungsspektrum aufgenommen. Nach Beendigung der Analyse wurden die Daten auf den on-line Rechner übertragen und auf einer Diskette abgespeichert (Programm "datrans6", Tabelle (2-6)).

Die Peakfrequenz $\nu_{\max}$ bzw. die Halbwertsbreite der gemessenen Spektren können am Bildschirm des Analysators mit einem Cursor auf wenige Prozent genau bestimmt werden und ermöglichen so eine vorläufige Aussage über den Wert der Grenzflächenspannung. Dies ist jedoch nur bei Lorentz-förmigen Spektren sinnvoll, da man nur in diesem Fall von einfachen Bestimmungsgleichungen ausgehen kann (siehe Kapitel 5).

Die quantitative Auswertung erfolgte an einem HP-Rechner (Programm "KURVE", Tabelle (2-6)). Dabei wurden die zur Berechnung der Grenzflächenspannung benötigten Parameter durch Anpassung geeigneter Funktionen an die gemessenen Kapillarwellenspektren erhalten (siehe Kapitel 5).

Bei jeder Meßtemperatur wurde das Leistungsspektrum für verschiedene q -Werte aufgenommen und aus den resultierenden Ergebnissen der Mittelwert der Grenzflächenspannung errechnet. Vor jeder q -Wert-Einstellung wurde die Nullstellung des Detektors überprüft.

4.5 Ergebnisse

4.5.1 Aceton und Isopentan

Abb. (4-2) zeigt für zwei Meßreihen an Isopentan eine Auftragung von $v_{\max}^2$ als Funktion von q^3 . Nach Gleichung (5-7) sollte man dabei eine Gerade mit der Steigung σ/ρ erhalten (bei der Auswertung der Oberflächenspannungsmessungen darf der Schwerkraftterm in Gleichung (5-6) vernachlässigt werden). Dieser lineare Zusammenhang zwischen $v_{\max}^2$ und q^3 ist innerhalb der Meßunsicherheiten ($\pm 3-4\%$) erfüllt. Mit dem Literaturwert [105] für die Dichte der Flüssigkeit ($\rho = 0.6194 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) erhält man für die Oberflächenspannung bei 293 K den Wert $\bar{\sigma} = 12.1 \text{ mN m}^{-1}$ (siehe Tabellen A21 und A22). Dieser Wert ist um ca. 12% kleiner als der in der Literatur [106] für diese Temperatur angegebene Wert (13.72 mN m^{-1}). Analoge Untersuchungen ergaben für Aceton eine noch stärkere Abweichung (-16%) von dem Literaturwert (23.92 mN m^{-1} bei 288 K [105]). Am Beispiel von Aceton wurde daher versucht, für diese Diskrepanz eine Erklärung zu finden.

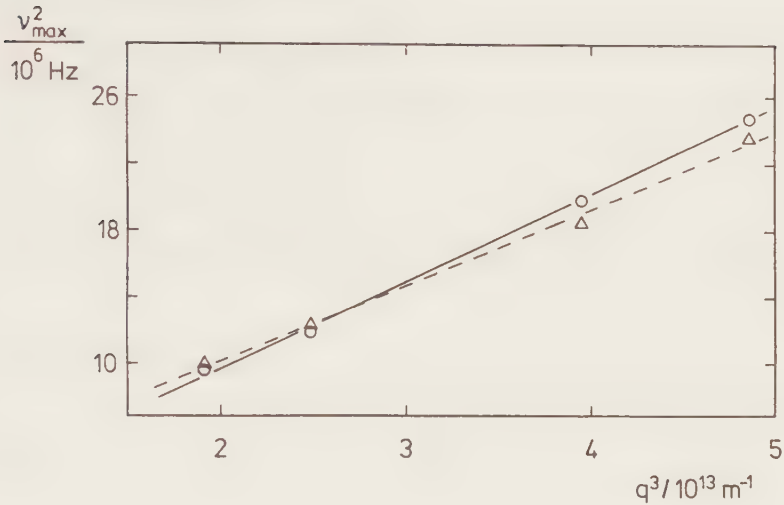


Abb. (4-2) : v_{max}^2 als Funktion von q^3 , Isopentan, $T=293.12 \text{ K}$
 O, Δ = verschiedene Meßreihen

Das Signal-/Rauschverhältnis wird bei einer gegebenen optischen Anordnung mit zunehmender Oberflächenspannung (also abnehmender Streulichtintensität, siehe Abschnitt 2.1.2) immer schlechter. Wie schon in der Zusammenfassung erwähnt, sollte die hier verwendete Apparatur vor allem zur Messung kleiner I-I-Grenzflächenspannungen eingesetzt werden. Daher wurde ein relativ leistungsarmer He-Ne-Laser als Lichtquelle verwendet. Dennoch konnten mit dieser Lichtquelle auch Signale von Flüssigkeitsoberflächen mit Oberflächenspannungen größer als 10 mN m^{-1} detektiert werden, wenn der niederfrequente Rauschanteil abgeschwächt wurde (Grenzfrequenz des Hochpaßfilters = 1 kHz). Bei den oben beschriebenen Messungen wurde als Filter nur die Filterstufe des Verstärkers (PAR 113) verwendet. Trotz Abschwächung niederfrequenter Anteile (bis 1 kHz) war die Signalamplitude bei 10 Hz bis zu einem Faktor 100 größer als bei der jeweiligen Peakfrequenz. Eine Überlagerung des Kapillarwellenspektrums mit einem von 0 Hz stetig abfallenden Rauschanteil führt generell zu einer Verschiebung des Peakmaximums in Richtung niedrigerer Frequenzwerte (siehe auch Abschnitt 6.1.4) und damit zu kleineren

Werten der Oberflächenspannung (siehe Gleichung (5-7)). So ist auch zu erklären, wie-
so der hier gefundene σ -Wert für Aceton noch stärker von dem Literaturwert abweicht
als bei Isopentan: Wegen der größeren Oberflächenspannung ergibt sich für Aceton ein
ungünstigeres Signal-/Rauschverhältnis als für Isopentan.

Es wurde daher versucht, den Rauschanteil mittels einer zusätzlichen Filterstufe weiter
zu reduzieren. Dazu wurde ein Oszilloskop (7504, Tektronix) mit integrierten Hoch- und
Tiefpaßfiltern verwendet[§].

Abb. (4-3) zeigt die Ergebnisse, die für Aceton mit einer bzw. zwei Filterstufen erhal-
ten wurden; in einer Auftragung von $v_{\max}^2$ als Funktion von q^3 .

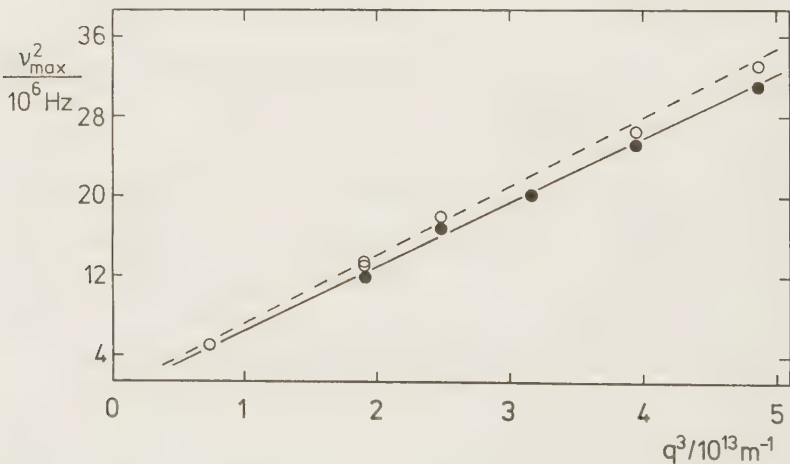


Abb. (4-3): $v_{\max}^2$ als Funktion von q^3 , Aceton

● = eine Filterstufe (T=288.38 K), O = zwei Filterstufen (T=293.26 K)

In beiden Fällen erhält man wieder eine Gerade. Die Streuung der Meßwerte ist eben-
falls nahezu gleich. Man sieht jedoch, daß die Messungen mit zwei Filterstufen eine

§: dieses Gerät wurde von der hauseigenen Elektronikwerkstatt leihweise zur
Verfügung gestellt.

signifikant höhere Steigung (und somit einen höheren σ -Wert) ergeben. Der Unterschied wird noch deutlicher, wenn man berücksichtigt, daß die Oberflächenspannung beim Experiment mit zwei Filterstufen (293.26 K) um etwa 2.6% niedriger ist als beim Experiment mit einer Filterstufe (288.38 K). Der Wert der Oberflächenspannung weicht aber immer noch stark vom Literaturwert ab ($\Delta\sigma \approx -7\%$). Diese Diskrepanz kann auf die instrumentelle Verbreiterung zurückgeführt werden. Bei der Diskussion systematischer Fehler (Kapitel 6.1) wird darauf näher eingegangen. Der Fehler, der von einer Krümmung der Oberfläche herrührt (siehe Abschnitt 6.1.2), ist dagegen zu vernachlässigen.

Mit der bestehenden Anordnung können Oberflächenspannungen routinemäßig gemessen werden, wenn die Spektren bezüglich der Apparatefunktion korrigiert werden. Eine Alternative wäre die Detektion in vertikaler Richtung, da die Verbreiterung und die damit verbundene Verfälschung des Meßsignals dann wesentlich geringer sind ($\Delta\nu_{\text{instr.}}$ ist dann etwa um den Faktor $q_h/q_v \approx 3$ bei dem hier gewählten Einfallswinkel – kleiner, siehe Abschnitt 5.2.1).

Gegen Ende der vorliegenden Arbeit stand ein leistungsstärkerer Laser (124B, Spectra Physics) mit einer Ausgangsleistung von 35 mW zur Verfügung. Abb. (4-4) zeigt ein mit dieser Lichtquelle erhaltenes Leistungsspektrum für die Acetonoberfläche.

Neben dem eigentlichen Kapillarwellensignal sieht man einen zweiten Peak bei etwa der doppelten Frequenz. Dieser zusätzliche Peak wurde nur bei der Messung mit zwei Filterstufen und bei kleinen q -Werten ($\approx 30000 \text{ m}^{-1}$, also bei einem optimalen Signal-/Rauschverhältnis) gefunden. Von Meunier [20] wurde ein derartiges Signal ebenfalls bei Untersuchungen an Oberflächen gefunden, jedoch fälschlicherweise als Homodynpeak bezeichnet. Ein Homodynanteil trägt aber nur zu einer Verbreiterung des Spektrums bei (siehe Abschnitt 2.1.3). Bei der Analyse in der Zeitdomäne führt er zu einer Verfälschung der Abklingkonstanten [35].

Eine Deutung dieses zweiten Peaks kann an dieser Stelle noch nicht gegeben werden. Eine höhere Beugungsordnung des von den Kapillarwellen gestreuten Lichtes scheidet als

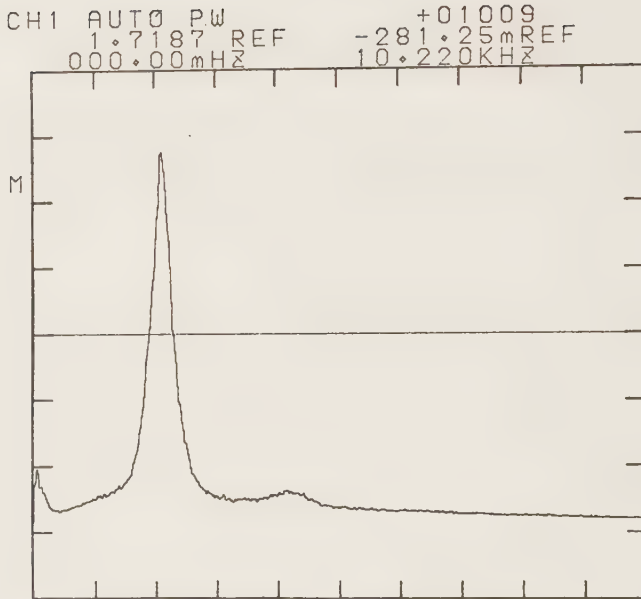


Abb. (4-4): Leistungsspektrum der Oberfläche von Aceton (He-Ne-Laser 124B, zwei Filterstufen, vertikale Detektion)

Ursache aus, da sie ein Leistungsspektrum bei ca. der dreifachen Frequenz ergeben würde [§]. Das Spektrum von Longitudinalwellen hätte ebenfalls ein Maximum bei etwa dem dreifachen Wert, würde wegen der sehr geringen Intensität |107| jedoch im Rauschuntergrund verschwinden.

§: Betrachtet man jede Kapillarwelle als Beugungsgitter mit der Gitterkonstante $2\pi/q$, so folgt aus $q=n \cdot k_1 \cdot \sin(\Delta\theta)$ mit (5-7), daß $v_{\max}(n=2) \approx 2.8 \cdot v_{\max}(n=1)$. Bezüglich der Definition von k_1 und $\Delta\theta$ siehe Abschnitt 2.1.2

4.5.2 Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$

4.5.2.1 Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung

In Abhängigkeit von der Temperatur

Abb. (4-5) gibt den Verlauf der Grenzflächenspannung ($\log \sigma$) als Funktion der Temperatur wieder. Die strichlierten Linien deuten den Bereich des experimentell gefundenen Dreiphasengebietes zwischen 290 K und 293 K an. Im Bereich zwischen ca. 304 K und 298 K ist die Kurve relativ flach, bei weiterer Annäherung an das Dreiphasengebiet fällt sie jedoch drastisch ab (im gesamten Meßbereich etwa um den Faktor 300).

Es wurden vier Meßreihen durchgeführt. Die Zeitspanne zwischen Einwaage und Umfüllprozeß betrug etwa drei Tage (X, ●, O) bzw. eine Woche (▲). Die jeweilige Ausgangstemperatur der Messungen entsprach dabei nur in einem Fall (▲) der Temperatur der Probenentnahme. Weitere Meßtemperaturen wurden durch Aufheizen bzw. Abkühlen des in der Zelle befindlichen Systems eingestellt. Nach einer Temperaturänderung stellt sich das neue Gleichgewicht in unmittelbarer Nähe der I-I-Grenzfläche sehr schnell ein (siehe Abschnitt 4.5.2.2). Bei den Messungen nahe dem Dreiphasengebiet war jedoch eine längere Wartezeit erforderlich, da die Grenzfläche nach einer Temperaturänderung zunächst leicht diffus wurde. Nach maximal zwölf Stunden konnte dann ein neues Spektrum aufgenommen werden, sofern keine Bläschenbildung eintrat (siehe dazu Abschnitt 4.4).

Zur Kontrolle wurde eine Probe nur bei der Temperatur vermessen, bei der auch die Gleichgewichtseinstellung erfolgt war (Symbol X). Außerdem wurde das System nach der Meßreihe 297.10 K bis 303.89 K heruntergeköhlt, und es wurden stichprobenartig Werte im unteren Kurvenbereich gemessen (siehe Tabellen A1 und A6).

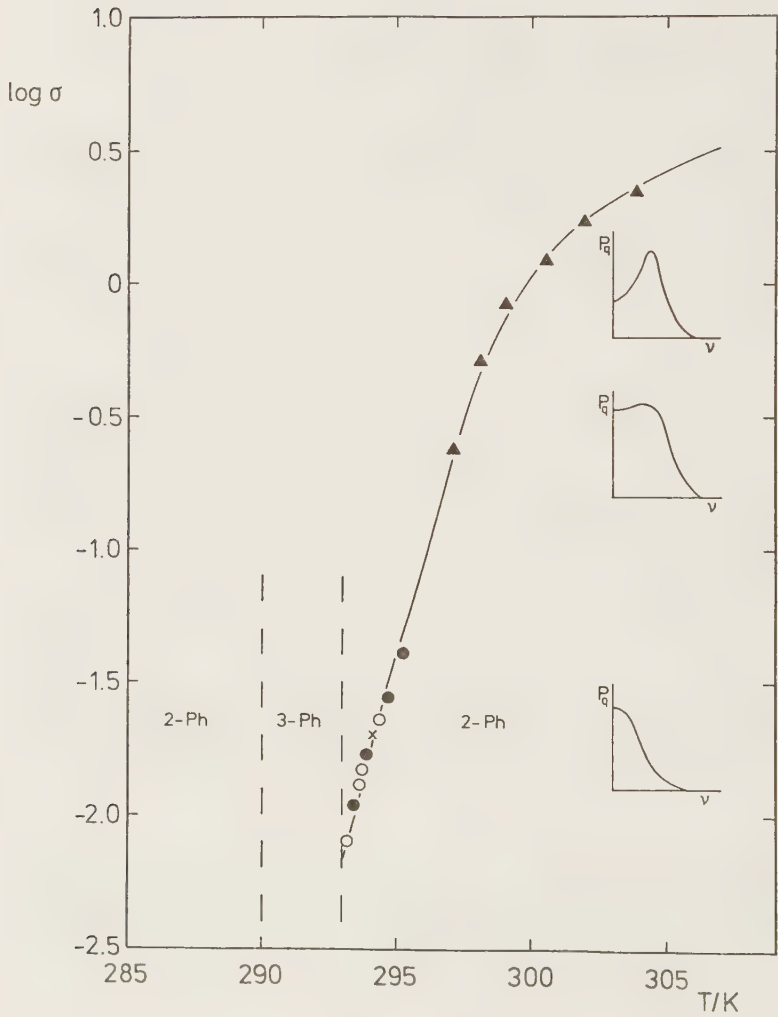


Abb. (4-5): $\log \sigma$ als Funktion von T , Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$, $m_{H_2O}/m_{Dekan} \approx 1$
 Gew.-% $C_{12}E_4 = 1.1$, X, ●, O, ▲ = verschiedene Meßreihen

Trotz der recht unterschiedlichen Vorgehensweise bei den einzelnen Meßreihen ergaben sich gut übereinstimmende Resultate. Die Streuung der einzelnen σ -Meßwerte, durchschnittlich $\pm 5\%$ im Bereich 2 mNm^{-1} bis 0.2 mNm^{-1} bzw. $\pm 10\%$ im Bereich 0.04 mNm^{-1} bis 0.008 mNm^{-1} , entspricht in etwa den Angaben anderer Autoren [17,21]. Die starke Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung bewirkt eine deutliche Änderung der Spektrenform entlang der $\log \sigma$ - Temperatur - Kurve. Dies ist schematisch in Abb. (4-5) angedeutet. Zur Erläuterung ist der Meßbereich in Abb. (4-6) als Funktion des Parameters Y skizziert. Im Bereich $\approx 0.146 < Y < 0.6$ (entspricht $295.3 \text{ K} < T < 297.1 \text{ K}$) liegen keine Meßdaten (siehe Abb. (4-5)), da man die experimentellen Leistungsspektren dort nicht mehr eindeutig einem bestimmten Typ ($Y > Y_g$ oder $Y \leq Y_g$) und der entsprechenden Auswertemethode zuordnen konnte. Wie sehr sich z.B. die theoretischen Spektrenformen für $Y = 0.15 (< Y_g)$ bzw. $Y = 0.2 (> Y_g)$ qualitativ ähneln, ist in Abb. (4-7) dargestellt.

Wegen der ausgeprägten Neigung zur Emulsionsbildung konnten keine Messungen im bzw. unterhalb des Dreiphasenbereiches durchgeführt werden. Sobald man von höheren Temperaturen kommend das Dreiphasengebiet erreicht, bildet sich in der Zelle eine mittlere emulsionsartige Phase. Die Emulsion verschwindet weder bei längerem Stehenlassen noch bei weiterer Abkühlung auf Temperaturen unterhalb des Existenzbereiches der Tensidphase. Hat man im Vorratsgefäß drei Phasen vorliegen und füllt die Zelle mit Proben der organischen und der wäßrigen Phase, so entsteht dort ebenfalls eine Emulsionsphase, da die Zelle und das Vorratsgefäß nicht auf genau gleicher Temperatur gehalten werden können. Voruntersuchungen zeigten, daß schon ein Temperaturunterschied von ca. 0.1 K diesen Effekt bewirkt. Da das Dreiphasengebiet des hier untersuchten Systems nur etwa $2 - 3 \text{ K}$ breit ist, verursachen schon relativ kleine Temperaturänderungen große Änderungen in der Zusammensetzung bzw. eine zusätzliche makroskopische Ausscheidung der Tensidphase.

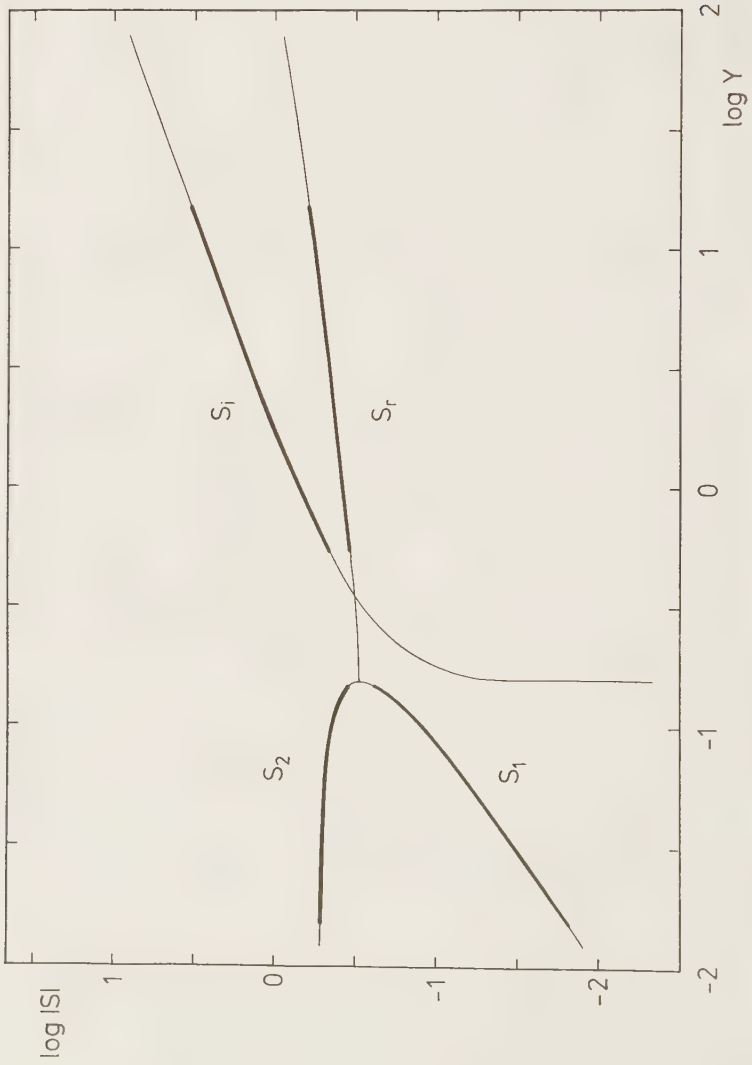


Abb. (4-6): Lösungen von $D(S)$ in Abhängigkeit des Parameters Y (siehe auch

Abb. (2-1). Die größere Linienstärke kennzeichnet den Meßbereich

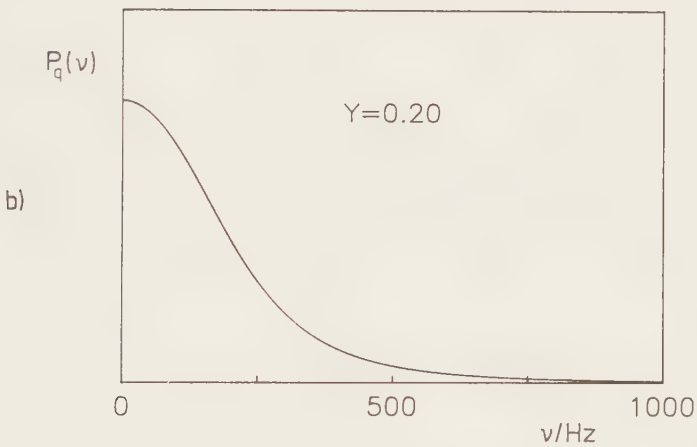
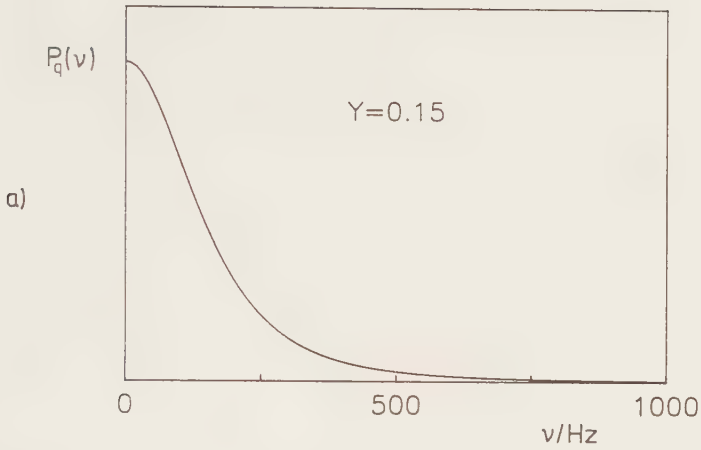


Abb. (4-7): Theoretische Leistungsspektren für verschiedene Y -Werte

$\sigma = 0.06 \text{ mN m}^{-1}$ (a) bzw. 0.08 mN m^{-1} (b)

(andere Eingabedaten wie bei Abb. (2-2))

$P_q(v)$ in willkürlichen Einheiten

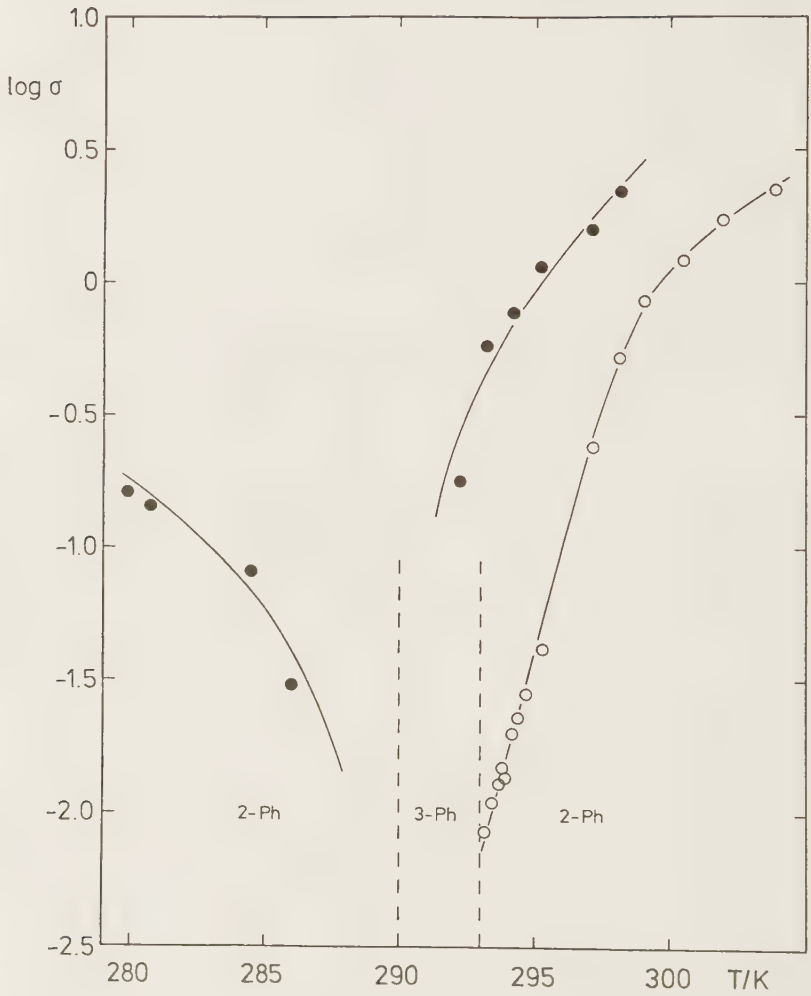


Abb. (4-8): $\log \sigma(T)$, Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$

● Föllner 1711, $V_{H_2O}/V_{Dekan} = 1$, Gew.-% $C_{12}E_4 = 0.478$

○ diese Arbeit, $m_{H_2O}/m_{Dekan} = 1$, Gew.-% $C_{12}E_4 = 1.1$

Kontrollmessungen zur Bestimmung der Grenzflächenspannung mit der Wilhelmy-Methode waren aus o.e. Gründen ebenfalls nicht möglich. Die mechanische Störung der I-I-Grenzfläche durch das eintauchende Meßplättchen führte zur Schlierenbildung und damit zu einer unvollständigen Benetzung des Plättchens. Von Föllner [71] konnte jedoch der Verlauf der Grenzflächenspannung für eine Tensidkonzentration *unterhalb* des Dreiphasenbereiches mit der Wilhelmy-Methode gemessen werden. Bei derartigen Konzentrationen hat man geringere Probleme mit der Emulsionsbildung. Die $\log \sigma(T)$ -Kurve für die niedrigere Tensidkonzentration liegt deutlich oberhalb der in dieser Arbeit erhaltenen Werte (siehe Abb. (4-8)). Dies läßt sich auf die größere Entfernung des Meßbereichs vom Dreiphasengebiet zurückführen.

4.5.2.2 Reaktion des Systems auf Temperatur- und Konzentrationsänderungen

4.5.2.2.1 Aufheiz - Experiment

Abb. (4-9) zeigt die Änderung der Peakfrequenz $\nu_{\max}$ während eines Aufheizvorganges von ca. 297.1 K bis 303.9 K in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Man erkennt, daß $\nu_{\max}$ der Temperaturänderung ohne meßbare Zeitverzögerung folgt. Der Wert der Grenzflächenspannung ändert sich in diesem Temperaturbereich etwa um den Faktor 10 ($\sigma(297.1 \text{ K}) \approx 0.24 \text{ mN m}^{-1}$, $\sigma(303.9 \text{ K}) \approx 2.2 \text{ mN m}^{-1}$).

Bei der Ausgangstemperatur von 297.1 K hat das Leistungsspektrum bei dem gewählten q-Wert ein gut detektierbares Peakmaximum, was eine schnelle Aufnahme eines Spektrums ermöglicht. Um ein brauchbares Signal-/Rauschverhältnis zu erhalten, mußten pro Spektrum 250 Scans gemittelt werden. Damit dauerte die Aufnahme eines Leistungsspektrums etwa eine Minute (Frequenzbereich DC-5 kHz, Zahl der Abtastpunkte=256). Im steilen Anfangsbereich der $\nu_{\max}(t)$ -Kurve war während des kurzen Zeitintervalls zwischen den einzelnen Messungen keine Überprüfung der q-Wert-Einstellung möglich. Das leichte Überspringen der Meßpunkte ist allein darauf zurückzuführen, daß sich der q-Wert beim Aufheizprozeß um ca. 2% erhöhte (evtl. durch eine leicht geänderte

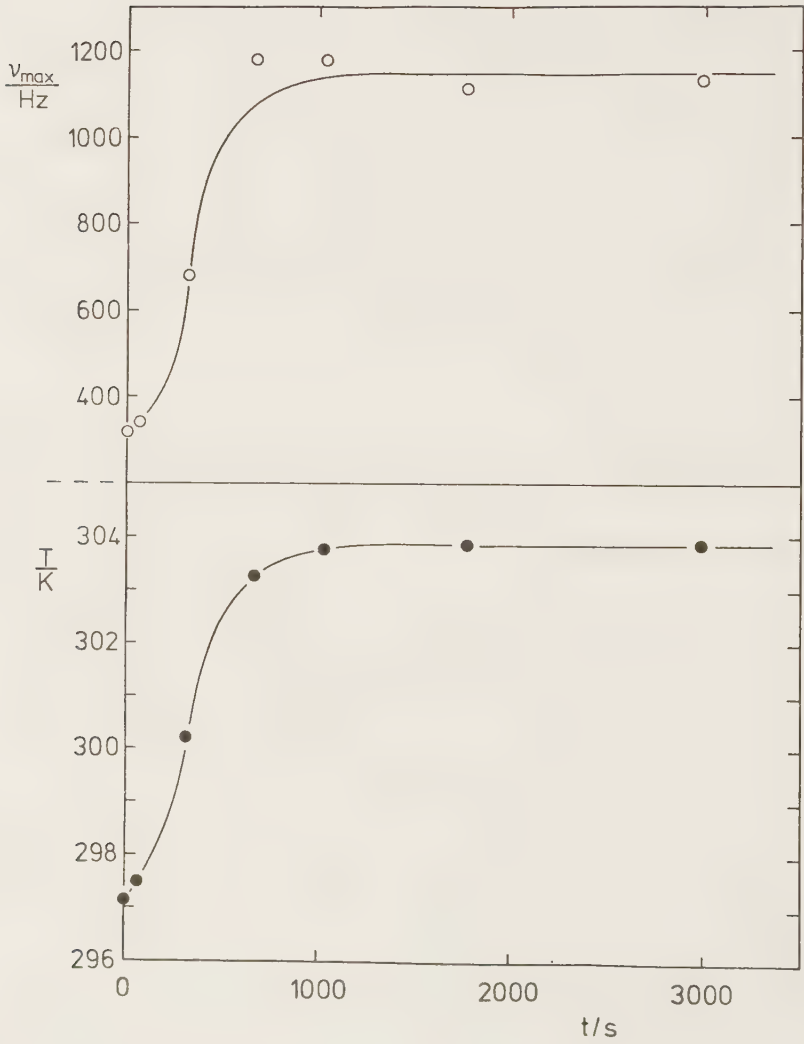


Abb. (4-9): $v_{\max}(t)$ und $T(t)$ während eines Aufheizvorgangs (297.10 K bis 303.89 K)
Wasser-Dekan- C_{12}E_4 , $q = 38919 \text{ m}^{-1}$

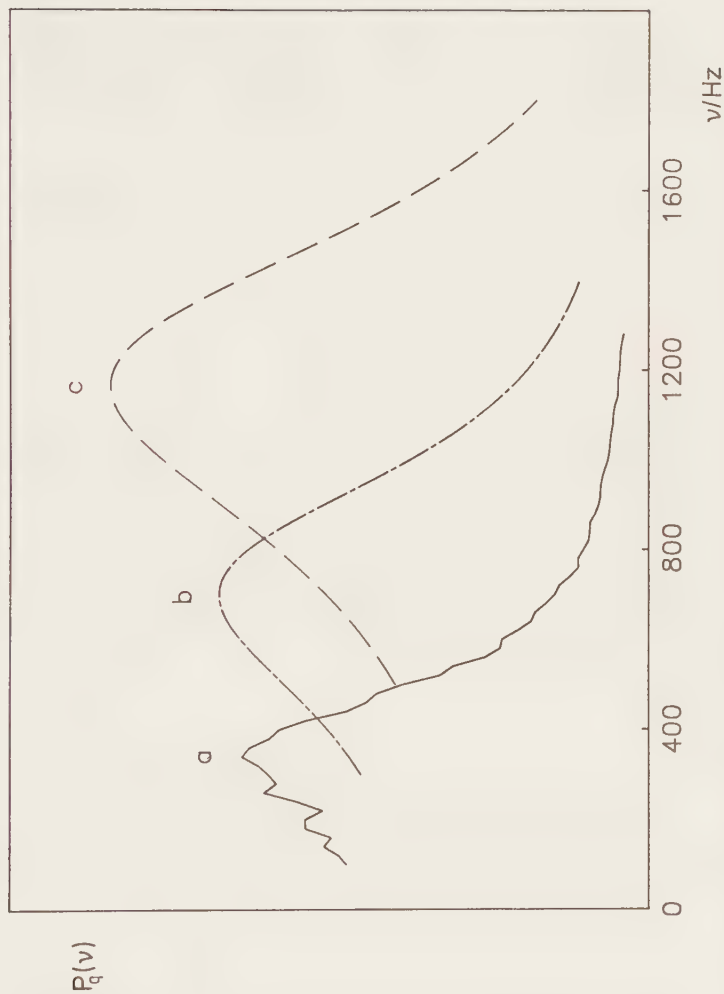


Abb. (4-10): Leistungsspektren während des Aufheizvorganges (297.10 K bis 303.89 K), Wasser-Dekan- C_{12}E_4 , $q=38919 \text{ m}^{-1}$, a) Spektrum bei 297.10 K, b) und c) ca. 5 bzw. 11 Minuten nach Beginn des Aufheizens (bei b) u. c) geglättete Spektren); $P_q(\nu)$ in willkürlichen Einheiten

Krümmung der I-I-Grenzfläche und damit einer anderen Ablenkung des reflektierten Strahls) δ_1 . Eine diesbezügliche Korrektur erfolgte zwischen den Meßpunkten 5 und 6. Die in Abb. (4-9) angegebenen Peakfrequenzen sind wegen der relativ langen Meßdauer pro Spektrum stark gemittelte Werte. Sie wurden daher nur aus Cursormessungen bestimmt, deren Genauigkeit von ca. 2% für diese Untersuchungen als ausreichend angesehen wurde.

Anhand der Leistungsspektren (Abb. (4-10)) sieht man die Änderungen während des Anfangsbereiches noch deutlicher.

4.5.2.2.2 Abkühl - Experiment

Das System wurde etwa 12 Stunden nach dem oben beschriebenen Aufheiz-Experiment wieder von ca. 303.9 K auf 297.1 K unter kontrollierten Bedingungen abgekühlt. Die in diesem Abkühl-Experiment beobachteten Ergebnisse sind als $v_{\max}(t)$ - bzw. $T(t)$ -Kurven in Abb. (4-11) aufgetragen. Qualitativ ergibt sich das gleiche Bild wie bei Abb. (4-9). Da der Abkühlvorgang wesentlich langsamer erfolgte als das Aufheizen, konnte eine größere Anzahl von Meßpunkten aufgenommen werden, wodurch eine genauere Festlegung der Kurvenverläufe ermöglicht wird.

Bei 297.1 K erhält man mit gleicher Einstellung des Hochpaßfilters δ_2 wieder den Ausgangswert für $v_{\max}$. Die aus einer Anpassung an das Start- (=S) bzw. Endspektrum (=E) ermittelten S_1 -Werte ($\sim v_{\max}$) sind in Tabelle (4-2) aufgeführt (4-Parameter-Fit, siehe Abschnitt 5.2.2.1). Der Unterschied von etwa 1.5% kann allein mit der Unsicherheit der Anpassung erklärt werden (in beiden Fällen ca. $\pm 0.9\%$).

Die in den Abschnitten 4.5.2.1, 4.5.2.2.1 und 4.5.2.2.2 beschriebenen Meßergebnisse werden in Kapitel 7 diskutiert.

δ_1 : eine Änderung des Ablenkwinkels von ca. 0.04^0 wäre dazu ausreichend
 δ_2 : bei den Dateien D12453/D12476 war der LF-Wert (s. Abschn. 6.1.4) = 1 Hz; die in Abb. (4-11) dargestellten $v_{\max}$ -Werte wurden generell mit LF=10 Hz aufgenommen

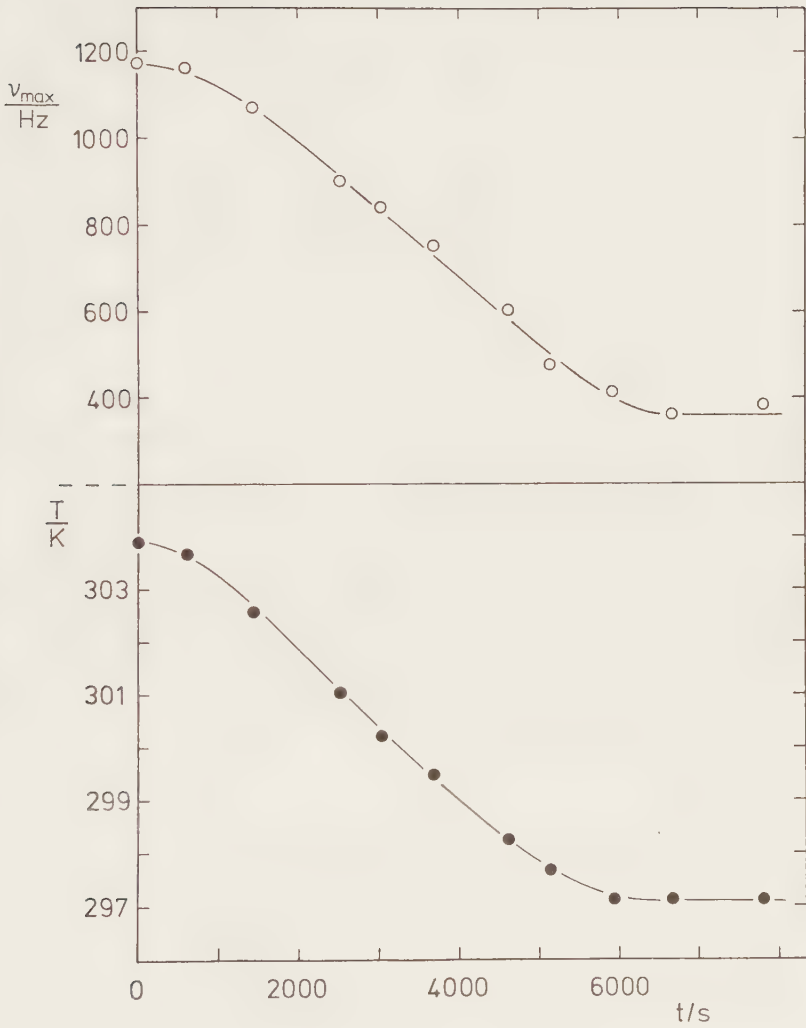


Abb. (4-11): $\nu_{\max}(t)$ und $T(t)$ während eines Abkühlvorgangs (303.89 K bis 297.10 K)
Wasser-Dekan- C_{12}E_4 , $q=38919 \text{ m}^{-1}$

Tabelle (4-2): S_i -Werte für Start- und Endspektren des Aufheiz- bzw Abkühlvorgangs

Datei	T/K	S_i
D12453	297.1 (S)	-0.7784
D12476	297.1 (E)	-0.7899

4.5.2.2.3 Verdampfungseinfluß

In diesem Experiment sollte untersucht werden, wie sich das System bezüglich einer Konzentrationsänderung verhält. Von einer Ausgangstemperatur von ca. 304 K wurde das System bis auf etwa 314 K aufgeheizt. Dabei war das Einlaßsystem der Meßzelle geöffnet und das Volumen der organischen Phase nahm wegen der Verdampfungsverluste um ca. 20% ab. Über einen längeren Zeitraum wurde eine eventuelle Änderung des Kapillarwellenspektrums wieder anhand des Fit-Parameters S_i detektiert. Das Leistungsspektrum wurde jeweils bei 303.89 K und $q = 34054 \text{ m}^{-1}$ aufgenommen. Die aus der Anpassung erhaltenen S_i -Werte sind in Tabelle (4-3) angegeben.

Tabelle (4-3): S_i -Werte bei Verdampfungsverlusten

Datei	Zeitspanne	S_i
D12442		2.816
D12443		2.935
D12444		2.940
D12445	1 Tag	2.861
D12446	2 Tage	2.865
	{ 2 · ↑↓ }	
D12448	6 Tage	2.831

(↑↓ kennzeichnet einen Aufheiz-/Abkühlzyklus)

Während des betrachteten Zeitraums bleiben der Parameter S_1 ($S_1=2.875\pm 0.065$) und damit auch die Grenzflächenspannung innerhalb der Meßunsicherheiten konstant (in Abschnitt 5.2.2.1 wird gezeigt, daß der Parameter S_1 bei der Berechnung von σ maßgebend ist).

Bei einer Temperatur von 303.89 K ist das System also unempfindlich gegenüber kleinen Konzentrationsänderungen. Das ist damit zu erklären, daß man sich bei dieser Temperatur mit einer Bruttokonzentration an $C_{12}E_4$ von 1.1 Gewichtsprozent oberhalb der cmc befindet.

4.5.2.2.4 Salzzugabe

In einer orientierenden Messung^S wurde der Einfluß eines Salzzusatzes auf das Verhalten der I-I-Grenzfläche untersucht. Dazu wurden ca. 0.6 ml einer gesättigten NaCl-Lösung mit einer Spritze direkt in die Meßzelle gegeben und die wäßrige Phase damit vorsichtig unterschichtet. Nach dieser Zugabe wurde anhand des Leistungsspektrums zunächst ein relativ langsamer Anstieg der Peakfrequenz beobachtet (Cursormessungen). Nach etwa 6-7 Stunden blieb der Wert dann konstant. In Abb. (4-12) ist $v_{\max}$ als Funktion der Zeit aufgetragen.

Anhand des Anfangs- bzw. Endwertes von $v_{\max}$ kann man näherungsweise angeben (siehe Gleichung (5-11)), daß sich die Grenzflächenspannung aufgrund der Kochsalzzugabe verdoppelt hat. Aveyard et al. [108] finden bei dem System Wasser (+NaCl)-Nonan- $C_{12}E_5$ ebenfalls, daß die Grenzflächenspannung bei hohen Salzkonzentrationen größer ist als in Abwesenheit von Salz. Diese Autoren korrelieren diesen Befund mit der Änderung des Tensidverteilungsgleichgewichtes. Da sich die Salzkonzentration in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche als Funktion der Zeit ändert (hier durch Diffusion), kann man als Variable statt der Zeit t die Konzentration c_{NaCl} betrachten. Mit $\sigma \sim v_{\max}$ folgt daraus,

^S: es lag keine definierte Ausgangszusammensetzung vor, da die Lösung aus Phasenresten hergestellt wurde. Sie diente als Testsystem bei den unter 6.1.4 beschriebenen Untersuchungen.

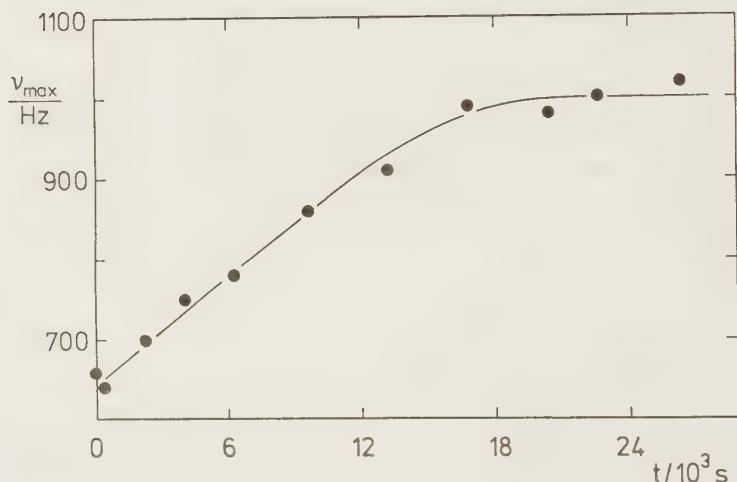


Abb. (4-12): $\nu_{\max}$ als Funktion der Zeit t nach Salzzugabe zum System Wasser-Dekan-
 C_{12}E_4 ($q=43784 \text{ m}^{-1}$, ca. 295 K)

daß eine $\nu_{\max}(t)$ -Kurve qualitativ den gleichen Verlauf hat wie eine $\sigma(c_{\text{NaCl}})$ -Kurve. Das von Aveyard et al. beschriebene scharfe Minimum der $\sigma(c_{\text{NaCl}})$ -Kurve wurde bei den vorliegenden Messungen nicht festgestellt. Vielleicht hätte man einen steilen Abfall der Grenzflächenspannung mit einer besseren Zeitauflösung messen können.

Der hier beschriebene Versuch hat ergeben, daß die Kapillarwellenspektroskopie grundsätzlich dazu geeignet ist, das Verhalten unmittelbar an einer I-I-Grenzfläche nach einem Konzentrationssprung in einer der beiden Phasen störungsfrei zu untersuchen. Für die genaue Messung z.B. diffusionskontrollierter Prozesse müßten jedoch einige apparative Änderungen vorgenommen werden (u.a. schwingungsfreies Dosiersystem). Außerdem müßte die maximale Diffusionsstrecke sehr genau bekannt sein.

5 AUSWERTUNG

5.1 Näherungsgleichungen

Zur Auswertung von Kapillarwellenspektren werden häufig einfache Beziehungen zwischen der Lage des Peakmaximums bzw. der Halbwertsbreite des Peaks und hydrodynamischen Bulkeigenschaften der fluiden Phasen und der Grenzfläche verwendet (siehe z.B. [17]). Diese gelten jedoch nur in bestimmten Grenzfällen, und man findet nur ungenaue Angaben über die Gültigkeitsbereiche dieser Näherungsverfahren. Da dies ebenso für die Herleitung der o.e. Beziehungen gilt, werden in diesem Kapitel zunächst Näherungsformeln aus der Dispersionsgleichung und den jeweiligen Spektrengleichungen abgeleitet. Zur Darstellung des Anwendungsbereiches werden anschließend die aus der Dispersionsgleichung ermittelten Lösungen mit den Näherungslösungen verglichen.

5.1.1 Aperiodisch gedämpfte Kapillarwellen ($Y \leq Y_g$)

In diesem Fall liefert die Dispersionsgleichung $D(S)$ zwei reelle Lösungen S_1 und S_2 (vgl. Abschnitt 2.1.1). Für das Leistungsspektrum $P_q(v)$ der betrachteten Kapillarwelle gilt (siehe Tab. (2-1):

$$P_q(v) = \frac{kT}{\sigma q^2 + \Delta p g} \frac{2S_1 S_2 \tau_0}{S_2 - S_1} \left[\frac{1}{v^2 (2\pi\tau_0)^2 + S_1^2} - \frac{1}{v^2 (2\pi\tau_0)^2 + S_2^2} \right]$$

Für $Y \ll 1$ ergibt sich (siehe Abb. (2-1):

$$|S_1| \ll |S_2|$$

und

$$|S_1| \ll 1$$

Damit vereinfacht sich $P_q(v)$ zu:

$$P_q(v) = \frac{kT}{\sigma q^2 + \Delta \rho g} 2S_1 \tau_0 \frac{1}{v^2 (2\pi \tau_0)^2 + S_1^2} \quad (5-1)$$

Dies entspricht einer Lorentzkurve mit einer Halbwertsbreite Δv (FWHH)

$$\Delta v = \frac{1}{\pi} \frac{|S_1|}{\tau_0} \quad (5-2)$$

und einem Peakmaximum $v_{\max}$ bei 0 Hz. Für $Y \ll 1$ folgt aus Gleichung (2-4):

$$Y \approx |S_1|.$$

Setzt man dies in Gleichung (5-2) ein, so erhält man mit der Definition für Y das Ergebnis:

$$\Delta v \approx \frac{\left(\sigma + \frac{\Delta \rho g}{q^2} \right) q}{2\pi(\eta + \eta')} \quad (5-3)$$

Kennt man die Dichten und die Viskositäten der beiden flüssigen Phasen sowie den q -Wert der betrachteten Kapillarwelle, so läßt sich nach Gleichung (5-3) die Grenzflächenspannung σ direkt aus der Halbwertsbreite des gemessenen Spektrums bestimmen. Der Schwerkraftterm $\Delta \rho g / q^2$ wird dabei gegenüber σ oft vernachlässigt. In der vorliegenden Arbeit hätte dies bei sehr kleinen Werten der Grenzflächenspannung jedoch zu Fehlern bis zu 15% geführt [§]. Darum wurde dieser Term bei der Auswertung der Spektren von I-I-Grenzflächen stets berücksichtigt.

§: z.B. $\Delta \rho g / q^2 \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ mN m}^{-1}$ für $\Delta \rho = 0.3 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $q = 30000 \text{ m}^{-1}$

5.1.2 Periodisch gedämpfte Kapillarwellen ($Y > Y_g$)

Die beiden Lösungen von $D(S)$ sind komplex ($S_1 = S_r + iS_i$; $S_2 = S_r - iS_i$) und $P_q(v)$ läßt sich durch folgende Beziehung wiedergeben (siehe Tab. (2-1)):

$$P_q(v) = \frac{kT}{\sigma q^2 + \Delta \rho g} \tau_0 \frac{(S_r^2 + S_i^2)}{S_i^2} \left[\frac{S_r}{S_r^2 + (v2\pi\tau_0 + S_i)^2} + \frac{S_r}{S_r^2 + (v2\pi\tau_0 - S_i)^2} + \right. \\ \left. + \frac{S_r}{S_i} \frac{S_i - v2\pi\tau_0}{S_r^2 + (v2\pi\tau_0 - S_i)^2} + \frac{S_r}{S_i} \frac{S_i + v2\pi\tau_0}{S_r^2 + (v2\pi\tau_0 + S_i)^2} \right]$$

Für den Fall $Y \gg 1$ ergeben sich (siehe Abb. (2-1)):

$$|S_i| \gg |S_r|$$

und

$$|S_i| \gg 1$$

Dann können die letzten beiden Summenterme in obiger Gleichung vernachlässigt werden, und man erhält:

$$P_q(v) = \frac{kT}{\sigma q^2 + \Delta \rho g} S_r \tau_0 \left[\frac{1}{S_r^2 + (v2\pi\tau_0 + S_i)^2} + \frac{1}{S_r^2 + (v2\pi\tau_0 - S_i)^2} \right] \quad (5-4)$$

$$\text{mit} \quad v_{\max} = \frac{|S_i|}{2\pi\tau_0}$$

$$\Delta v = \frac{|S_r|}{\pi\tau_0}.$$

5.1.2.1 Flüssig-Gas-Näherung

Aus dem Realteil[§] von $D(S)_g$ (siehe Gleichung (2-5))

$$\operatorname{Re} [D(S)_g] = Y + 1 + 2 S_r + S_r^2 - S_l^2 - W \stackrel{!}{=} 0 \quad (5-5)$$

mit
$$W = \sqrt{\frac{\sqrt{(1 + 2S_r)^2 + (2S_l)^2} + 1 + 2S_r}{2}}$$

folgt für $S_l^2 \gg \sqrt{2S_l}$

$$Y \approx S_l^2.$$

Einsetzen in die Beziehung für $v_{\max}$ liefert mit der Definition von τ_0 (siehe Gleichung (2-4)):

$$v_{\max} \approx \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\sigma}{\rho} + \frac{g}{q^2} \right)^{1/2} \cdot q^{3/2} \quad (5-6).$$

Dies entspricht der sogenannten Kelvin-Gleichung (siehe Gleichung (1-1)). Vernachlässigung des Schwerkraftterms g/q^2 führt zu:

$$v_{\max} \approx \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^{1/2} \cdot q^{3/2} \quad (5-7)$$

Der Imaginärteil von $D(S)_g$

$$\operatorname{Im} [D(S)_g] = 2S_l + 2S_l S_r - N \stackrel{!}{=} 0 \quad (5-8)$$

mit
$$N = \sqrt{\frac{\sqrt{(1 + 2S_r)^2 + (2S_l)^2} - 1 - 2S_r}{2}}$$

§: Hier wird die komplexe Form der Frequenz betrachtet.

$v = v - i\gamma$, γ = Dämpfung $\sim \Delta v/2$, Realteil von $D(S) \rightarrow$ Aussagen über $v_{\max}$,
Imaginärteil von $D(S) \rightarrow$ Aussagen über Δv .

führt mit obigen Annahmen zu einer Gleichung für die Halbwertsbreite

$$\Delta v \approx \frac{1}{\pi \tau_0} \approx \frac{2\eta q^2}{\pi \rho}, \text{ da } |S_r| \approx 1. \quad (5-9)$$

Während die Näherung für $v_{\max}$ bei niedrig-viskosen Flüssigkeiten (Y in der Größenordnung $10^2 - 10^3$) gut erfüllt ist, erhält man aus Gleichung (5-9) systematisch zu hohe Werte für die Halbwertsbreite (etwa 10% im gleichen Y -Bereich).

5.1.2.2 Flüssig-Flüssig-Näherung

Eine analoge Betrachtungsweise wie in Abschn. 5.1.2.1 ergibt mit

$$\operatorname{Re} [D(S)_l] = Y + \frac{1}{2} S_r \cdot W + \frac{1}{2} S_i \cdot N + \frac{1}{2} S_r + S_r^2 - S_i^2 \stackrel{!}{=} 0 \quad (5-10)$$

(Definition von $D(S)_l$ in Abschn. 2.1.1, von W bzw. N in Abschn. 5.1.2.1)

als Bestimmungsgleichung für die Grenzflächenspannung

$$v_{\max} \approx \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\sigma}{\rho + \rho'} \right)^{1/2} q^{3/2}. \quad (5-11)$$

Diese Näherung wird allerdings bei vergleichsweise höheren Y Werten erfüllt als im Falle einer l-g-Grenzfläche.

Aus dem Imaginärteil von $D(S)_l$

$$\operatorname{Im} [D(S)_l] = -\frac{1}{2} S_r \cdot N + \frac{1}{2} S_i \cdot W + 2 S_i S_r + \frac{1}{2} S_i \stackrel{!}{=} 0 \quad (5-12)$$

erhält man für die Halbwertsbreite

$$\Delta v \approx f(v_{\max}) \cdot \frac{2(\eta + \eta') q^2}{\pi(\rho + \rho')} \quad (5-13)$$

mit
$$f(\nu_{\max}) = \frac{\sqrt{S_1}}{4} = \frac{\sqrt{2\pi\tau_0\nu_{\max}}}{4}.$$

Peakfrequenz und Halbwertsbreite sind also auch in der Näherungsformel (5-13) miteinander gekoppelt. Für $f(\nu_{\max}) = 1/\bar{S}_1$ erhält man für $\Delta\nu$ eine zu Gleichung (5-9) analoge Beziehung.

Liegt ein dünner Film auf einer Flüssigkeitsoberfläche, so wird die Dämpfung der Oberflächenwellen ebenfalls um den Vorfaktor $\sqrt{S_1}/4$ vergrößert [32] (bezüglich der Dämpfung durch die Bulkviskosität). Man kann die obere flüssige Phase also näherungsweise als unendlich ausgedehnten Film auf der unteren Phase ansehen.

In Abhängigkeit vom Parameter Y können unter Berücksichtigung der hier betrachteten Grenzfälle ($Y \ll 1$ bzw. $Y \gg 1$) verschiedene Auswerteverfahren angewendet werden. Sie sind nach Gültigkeitsbereichen geordnet in Tabelle (5-1) aufgeführt. Die angegebenen Y -Werte sind nur als Anhaltspunkt für das zu wählende Verfahren anzusehen. Im Zweifelsfall ist zu prüfen, ob signifikante Unterschiede zwischen den genäher-ten Lösungen (Verfahren a bzw. d und e) und den entsprechenden exakten Lösungen (b bzw. c) bestehen.

Abb. (5-1) zeigt eine Auftragung des Quotienten R aus der mit der Näherungsformel (5-7) und der mit der Dispersionsgleichung (siehe Gleichung (5-4)) $\bar{S}_2$ berechneten Peakfrequenz $\nu_{\max}$ als Funktion des Parameters Y (für eine Flüssigkeitsoberfläche). Man erkennt, daß die mit der Näherungslösung bestimmten $\nu_{\max}$ -Werte bei gleichen Eingabedaten, also auch bei gleichem Wert für die Oberflächenspannung σ , größer sind als die aus der Dispersionsgleichung resultierenden Werte ($R > 1$). Eine Auswertung der experimentellen Peakfrequenzen gemäß der Näherungsformel liefert systematisch zu kleine σ -Werte. Für $Y \rightarrow \infty$ nähern sich $\nu_{\max}$ (Näherung) und $\nu_{\max}$ (Dispersionsgleichung) an.

$\bar{S}_1$: Wenn $150 < Y < 250$ ist dies bis auf etwa 10% erfüllt.

$\bar{S}_2$: Der mit den Eingabedaten berechnete Wert für Y lieferte die Lösung S_1 aus der Dispersionsgleichung. Als Spektrrentyp wurde eine Lorentzkurve angenommen

Method	Y	Spektrengleichung $P_q(v)$	Anpaßparameter	Verfahren	Eingabedaten
a	$Y_5 > 100$	$\sim \left[\frac{\Delta v/2}{(\Delta v/2)^2 + (v-v_{\max})^2} + \frac{\Delta v/2}{(\Delta v/2)^2 + (v+v_{\max})^2} \right]$	$v_{\max}, \Delta v/2$		
b	$Y_5 < 100$	siehe Tabelle (2-1)	S_1, S_2 $Re[D(S)]$		
c	$0.1 < Y_5 < Y_g$	siehe Tabelle (2-1)	S_1, S_2 $D(S)$		
d	$10^{-3} \leq Y_5 < 0.1$	$\sim \frac{1}{v^2 (\Delta v/2)^2}$	$\Delta v/2$ (S-2) S_1 $D(S)$		
e	$Y_5 < 10^{-3}$	(wie d)	$\Delta v/2$		

Tabelle (5-1): Übersicht über die verschiedenen Auswertverfahren in Abhängigkeit vom Parameter Y

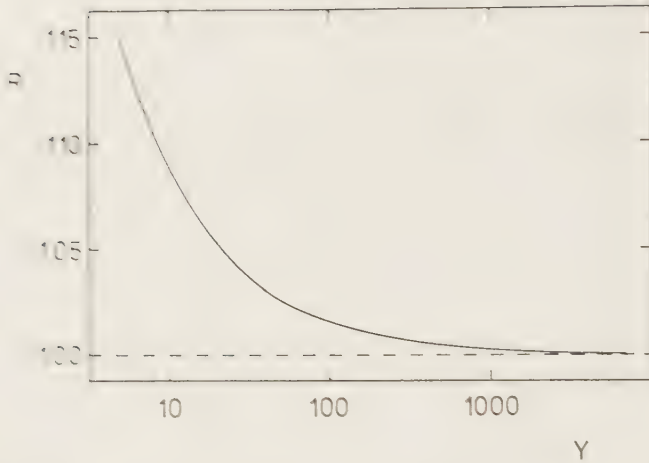


Abb. (5-1): $R = v_{\max}$ (Näherung) $v_{\max}$ (Dispersionsgleichung) als Funktion von Y
 $\rho=10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\eta=0.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $q=25000 \text{ m}^{-1}$

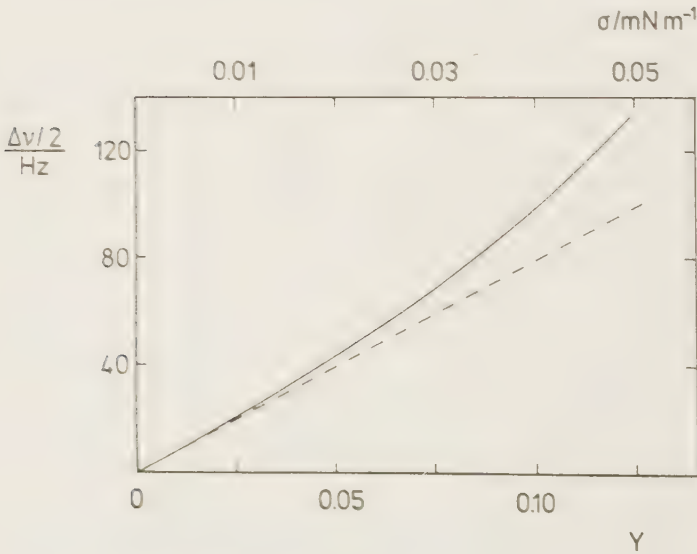


Abb. (5-2): $\Delta v/2$ als Funktion von Y bzw. σ

----- Näherungslösung ——— Dispersionsgleichung

$\rho, \rho'=10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\eta, \eta'=10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $q=50000 \text{ m}^{-1}$

In Abb. (5-2) ist die Halbwertsbreite $\Delta\nu/2$ (HWHH = half width at half height) als Funktion von Y und σ aufgetragen (für den Fall $Y \leq Y_g$), und zwar sowohl für die Näherungslösung (Gleichung (5-3)) als auch für die Auswertung mittels der Dispersionsgleichung[§] (Gleichung (5-2)). Man sieht, daß man mit den gemessenen Halbwertsbreiten nach der Näherungsmethode zu hohe σ -Werte erhält. Für $Y \rightarrow 0$ nähern sich die mit beiden Verfahren berechneten Halbwertsbreiten an.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Auswertung nach den Methoden a (reine Flüssigkeitsoberflächen) bzw. b und d (Tensidsystem). Dies wird im folgenden Kapitel anhand einiger Beispiele näher erläutert.

5.2 Auswertung der gemessenen Spektren

5.2.1 Oberfläche von Aceton und Isopentan

Da der Y -Wert bei beiden Flüssigkeiten in der Größenordnung von 10^3 liegt (z.B. $Y(\text{Aceton})$ etwa 1400 mit $q=30000 \text{ m}^{-1}$), besteht zwischen den Methoden a und b kein signifikanter Unterschied (siehe auch Abb. (5-1)) und die Spektren können nach dem Näherungsverfahren ausgewertet werden. Die verwendete Anpassungsfunktion enthält drei Fit-Parameter (siehe Tab. (5-1)): Vorfaktor, Peakfrequenz $\nu_{\max}$ und Halbwertsbreite $\Delta\nu$.

Die Spektren weisen oft einen großen niederfrequenten Rauschanteil auf und dieser Bereich wurde bei der Anpassung nicht berücksichtigt. Die jeweiligen Anpassungsbereiche und Parameter-Werte sind im Anhang aufgeführt (Tabelle A21 bis A24).

Abb. (5-3) zeigt eine Anpassung an ein Spektrum der Aceton-Oberfläche. Wegen der hohen Punktdichte (im gesamten Frequenzbereich von DC bis etwa 10 kHz 512 Punkte) wurde nur die Verbindungslinie zwischen den einzelnen Meßpunkten eingezeichnet. Dargestellt ist der Frequenzbereich, über den die Anpassung erfolgte. Man erkennt, daß

§: Der mit den Eingabedaten berechnete Wert für Y lieferte die Lösung S_1 aus der Dispersionsgleichung. Als Spektrentyp wurde eine Lorentzkurve angenommen

die hier verwendete Lorentzfunktion den Verlauf des Spektrums in der Nähe des Maximums bis zur Halbwertsbreite gut beschreibt. Im unteren Krümmungsbereich liegen die gemessenen Punkte aber systematisch unter der berechneten Kurve.

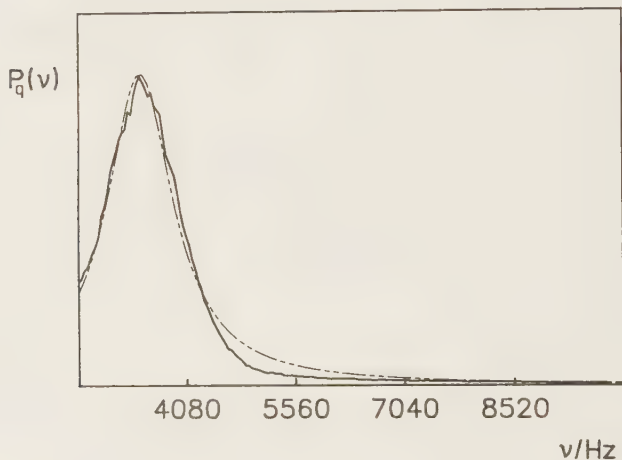


Abb. (5-3): Leistungsspektrum der Oberfläche von Aceton, $T=288.38\text{ K}$, $q=26757\text{ m}^{-1}$
 (Datei RD12496), ——— gemessen, - - - - - berechnete Kurve;
 $P_q(v)$ in willkürlichen Einheiten

Dies liegt daran, daß das experimentell erhaltene Kapillarwellenspektrum aufgrund der instrumentellen Auflösung aus einer Faltung des theoretischen Spektrums mit einer Apparatfunktion resultiert (siehe Abschn. 6.1.1). Wird als Instrumentenfunktion eine Voigt-Funktion [109] verwendet, so wird im angesprochenen Bereich eine bessere Anpassung erzielt [110]. Voigt-Funktionen gehören zu einer Gruppe von Funktionen, die mit einem Parameter a charakterisiert werden. Sie enthalten Gauß- ($a=0$) und Lorentz-funktion ($a=\infty$) als Grenzfälle. In Abschnitt 6.1.1 wird diskutiert, wie sich instrumentelle Einflüsse im Spektrum bemerkbar machen (Verbreiterung, Verschiebung der Maximalfrequenz) und welche Konsequenzen dies für den Wert der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung hat.

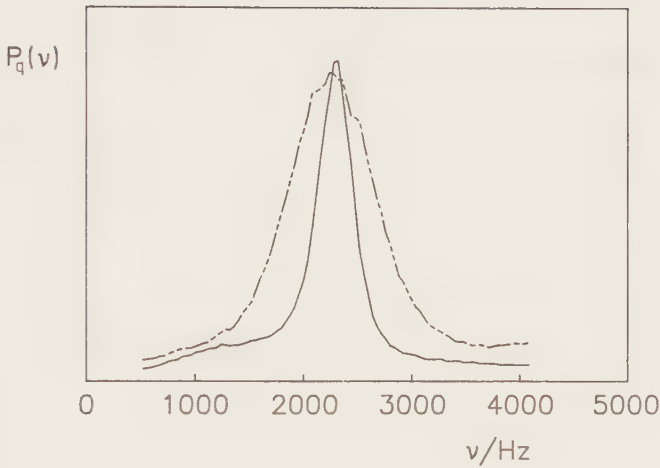


Abb. (5-4): Leistungsspektren der Oberfläche von Aceton

—— $T = 293.26 \text{ K}$, $q \approx 18500 - 20500 \text{ m}^{-1}$ (vertikale Detektion, Datei Ace23)

----- $T = 293.26 \text{ K}$, $q = 19495 \text{ m}^{-1}$ (horizontale Detektion, Datei Ace25)
 $P_q(v)$ in willkürlichen Einheiten

Das experimentelle Kapillarwellenspektrum wird umso besser durch eine Lorentz-funktion beschrieben, je geringer die instrumentelle Verbreiterung ist. Abb. (5-4) zeigt Kapillarwellenspektren der Aceton-Oberfläche, die etwa dem gleichen q -Wert entsprechen, aber in verschiedenen Detektionsebenen gemessen wurden. Die vertikale Verstellung erfolgte dabei durch entsprechende Drehung des Austrittsspiegels. Man erkennt, daß die Halbwertsbreite und damit auch die instrumentelle Verbreiterung[§] bei Detektion in der Einfallsebene wesentlich (ca. um Faktor 3) geringer ist als bei horizontaler Detektion.

§: $\Delta v = \Delta v_{\text{nat}} + \Delta v_{\text{Instr.}}$, mit $\Delta v_{\text{Instr.}}$ (instrumentelle Verbreiterung), Δv_{nat} (natürliche Halbwertsbreite) = konst.

5.2.2 Grenzfläche im System Wasser - Dekan - $C_{12}E_4$

5.2.2.1 Temperaturbereich $297.1 \text{ K} \leq T \leq 303.9 \text{ K}$

In diesem Temperaturintervall erhält man für die untersuchte I-I-Grenzfläche Spektren mit einem Peakmaximum. Es liegen also periodisch gedämpfte Wellen vor ($Y > Y_g$). Mit steigender Temperatur tritt das Peakmaximum deutlicher hervor und wird zu höheren Frequenzen verschoben. Da der Wert des Parameters Y anfangs nicht bekannt war, sondern erst mit den Anpaßparametern S_r und S_i berechnet werden konnte, wurde als Auswerteverfahren Methode b angewendet, also die "exakte" Lösung. Die zunächst gewählte Anpassungsfunktion enthält drei Fit-Parameter (siehe Tabelle (5-1)): Vorfaktor, S_r , S_i . Im folgenden wird mit Y_a der Y -Wert bezeichnet, der mit den Anpassungsparametern S_r und S_i aus dem Realteil der Dispersionsgleichung ($\text{Re}[D(S)]$) berechnet wurde.

Eine wesentlich bessere Anpassung wurde besonders bei kleinen Y_a -Werten durch Hinzunahme eines vierten Parameters erzielt, der den konstanten Rauschuntergrund des Spektrums berücksichtigt. Abb. (5-5) zeigt einen Vergleich zwischen einem 3- und einem 4-Parameter-Fit. Die Unsicherheit in den Parametern S_r und S_i ist bei einem 4-Parameter-Fit geringer und der daraus ermittelte Wert der Grenzflächenspannung kann genauer angegeben werden. Mit steigenden Y_a -Werten wird der Unterschied zwischen 3- und 4-Parameter-Anpassung vernachlässigbar. Anpassungsbereiche sowie Parameter-Werte sind im Anhang aufgelistet (Tabelle A12 bis Tabelle A17). Niederfrequente Störungen wurden wie bei den Kapillarwellenspektren von Aceton und Isopentan nicht bei der Anpassung berücksichtigt. Zur Ursache dieser Störungen siehe Abschnitt 6.1.5. In Abb. (5-6) bis (5-8) sind 4-Parameter-Fits für Spektren bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Bei den Auswertungen wurde in folgender Weise vorgegangen: Aus dem Realteil von $D(S)$ (Gleichung (2-4)) wurde zunächst mit S_r und S_i ein Wert für Y und daraus mit den Zusatzdaten ρ , ρ' , η , η' , q die Grenzflächenspannung σ berechnet (siehe auch Ta-

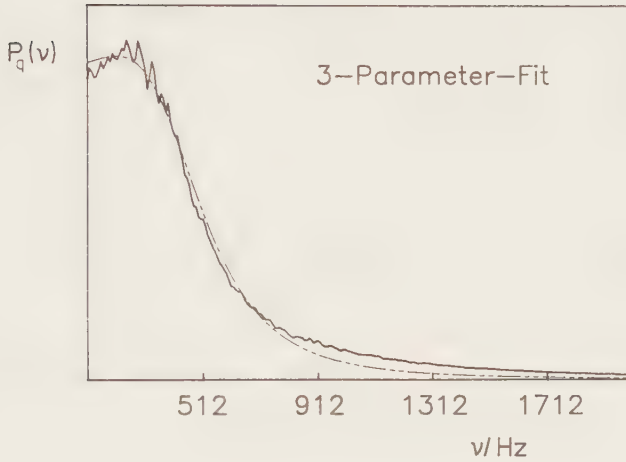


Abb. (5-5): Vergleich zwischen 3- und 4-Parameter-Fit

Leistungsspektren, Wasser-Dekan- C_{12}E_4 , $T=297.10\text{K}$, $q=43784\text{ m}^{-1}$

(Datei D12404)

—— Verbindungslinie zwischen Meßpunkten, - - - - - berechnete Kurve

$P_q(v)$ in willkürlichen Einheiten

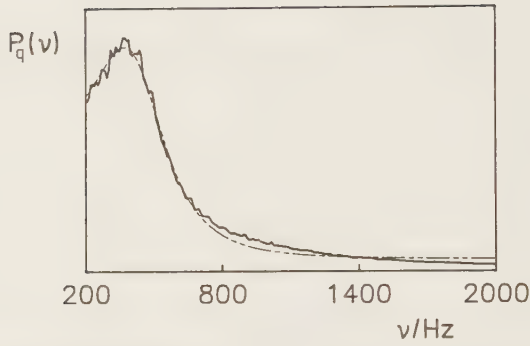


Abb. (5-6): Wasser-Dekan- C_{12}E_4 , $T=298.09$ K, $q=34054 \text{ m}^{-1}$ (Datei D12408)

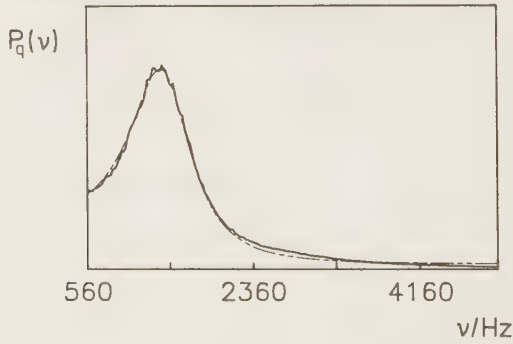


Abb. (5-7): System s.o., $T=301.94$ K, $q=48649 \text{ m}^{-1}$ (Datei D12429)

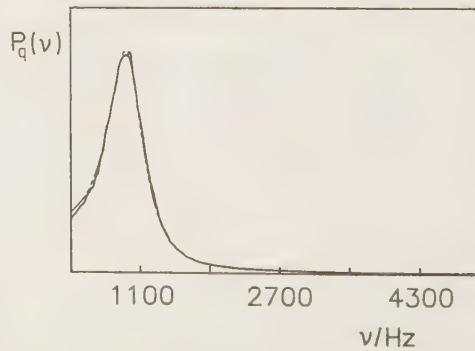


Abb. (5-8): System s.o., $T=303.89$ K, $q=34054 \text{ m}^{-1}$ (Datei 12448)

— gemessenes Leistungsspektrum, ----- berechnete Kurve

$P_q(v)$ in willkürlichen Einheiten

belle (5-1)). Dieses Verfahren impliziert dadurch einen systematischen Fehler, daß nur $\text{Re}[D(S)]$ gleich Null gesetzt wird. Der Imaginärteil ist mit den aus der Anpassung erhaltenen Werten (im folgenden mit S_{ra} und S_{ia} bezeichnet) von Null verschieden, da besonders $|S_{ra}|$ aufgrund instrumenteller Einflüsse größer als der theoretische Wert ist ($|S_r| \sim \Delta v$, siehe Gleichung (5-4)).

Mit einem Konsistenztest wurde überprüft, welche Unsicherheiten sich daraus für die berechnete Grenzflächenspannung ergeben. Dazu wurde mit den Werten S_{ra} und S_{ia} aus dem Realteil der Dispersionsgleichung Y_a berechnet. Dieser Y -Wert wurde in die Flüssig-Flüssig-Näherungsformel $D(S)_l$ (Gleichung (2-6)) eingesetzt und damit die diesem Wert entsprechenden "exakten" Lösungen der Dispersionsgleichung bestimmt (im folgenden mit S_{rY} und S_{iY} bezeichnet). Der Unterschied zwischen $D(S)$ und $D(S)_l$ ist in der Größenordnung von 0.1% und wird daher vernachlässigt. Dieser Test wurde für verschiedene Y_a -Werte durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle (5-2) wiedergegeben.

Tabelle (5-2): Konsistenztest - Vergleich zwischen den aus der Anpassung erhaltenen Werten für S_r und S_l (Index "a") mit den für Y_a aus $D(S)_l$ berechneten Werten (Index "Y")

T/K (Datei)*	Y_a	S_{ra}	S_{rY}	S_{ia}	S_{iY}	$\Delta\sigma_{\max}/\sigma$ (in Prozent)
297.10 (07)	0.930	-0.703	-0.373	-0.694	-0.678	3.7
298.09 (11)	1.831	-0.556	-0.417	-1.026	-1.035	1.3
299.05 (13)	3.750	-0.753	-0.473	-1.565	-1.570	0.7
300.54 (20)	5.492	-0.802	-0.507	-1.941	-1.945	0.6
303.89 (33)	11.286	-0.739	-0.582	-2.888	-2.890	0.5

(*: hier sind nur die signifikanten Ziffern der Dateien D124xx aufgeführt)

Die maximale prozentuale Unsicherheit im Wert für die Grenzflächenspannung ($\Delta\sigma_{\max}/\sigma$) wurde wie folgt berechnet:

$$\begin{array}{lcl}
 S_{la}, S_{ra} & \xrightarrow{\text{Re}[D(S)]} & Y \xrightarrow{\rho, \rho', \eta, \eta', q} \sigma \\
 S_{ly}, S_{ra} & \xrightarrow{\quad\quad\quad} & Y' \xrightarrow{\quad\quad\quad} \sigma' \\
 S_{la}, S_{ry} & \xrightarrow{\quad\quad\quad} & Y'' \xrightarrow{\quad\quad\quad} \sigma''
 \end{array}$$

$$\Delta\sigma_{\max}/\sigma = \text{Max} \left(\frac{|\sigma', \sigma'' - \sigma|}{\sigma} \right) \cdot 100\%$$

S_{la} und S_{ly} stimmen etwa innerhalb der Unsicherheiten der Anpassung überein (die Unsicherheit in S_{la} beträgt bei den in Tab. (5-2) angegebenen Dateien im Durchschnitt $\pm 0.7\%$ (außer D12407)). Die Messungen bei $T=297.10$ K (Datei 12407 als Beispiel) sind generell ungenauer, da Y_a näher an Y_g ist und die Spektren eine Übergangsform mit flachem Peakmaximum zeigen. Aus Tabelle (5-2) kann man außerdem entnehmen, daß die $|S_{ra}|$ -Werte wesentlich größer sind als die $|S_{ry}|$ -Werte. Dies wirkt sich auf den resultierenden Wert der Grenzflächenspannung jedoch kaum aus[§]. Abschließend kann man sagen, daß die mit obigem Konsistenztest ermittelten Unsicherheiten im Wert der Grenzflächenspannung in jedem Fall deutlich kleiner sind als die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse, so daß die hier beschriebene Auswertemethode angewendet werden darf.

Der Test spiegelt dabei die Empfindlichkeit des Parameters Y bezüglich der Lösungen der Dispersionsgleichung bzw. die Steigung der Lösungsäste ($\partial Y/\partial S_r$ und $\partial Y/\partial S_l$) wider.

Während die Verbreiterung an sich keinen signifikanten Einfluß auf die resultierende Grenzflächenspannung hat, gilt dies für die dadurch verursachte Verschiebung des Peakmaximums nicht in jedem Fall. Dies wird in Kapitel (6.1.1) erläutert.

§: z.B. $(|S_{ra}| - |S_{ry}|) / |S_{ry}| = 0.58$ bei Datei D12420 ($T=300.54$ K, $q=34054$ m⁻¹), $\Delta\sigma/\sigma$ mit $S_{ry}, S_{la} = 0.6\%$

5.2.2.2 Temperaturbereich $293.2 \text{ K} \leq T \leq 295.3 \text{ K}$

In diesem Temperaturbereich weisen die erhaltenen Leistungsspektren kein Peakmaximum mehr auf, sondern klingen von DC an Lorentz-förmig ab. Die Auswertung kann also nach Methode c, d oder e erfolgen. Der Unterschied zwischen den gemäß Typ c ("exakt", aus der Hydrodynamik) und d (Lorentzfunktion) berechneten Spektrenformen ist für verschiedene Y -Werte in Abb. (5-10) dargestellt. Die Eingabewerte entsprechen denen, die zur Auswertung der Dateien RD12436 ($Y=0.146$), RD12430 ($Y=0.113$) und RD12432 ($Y=0.08$) verwendet wurden (siehe Tabelle A8, $T=294.71 \text{ K}$). Um die Halbwertsbreiten, die ja bei der Berechnung der Grenzflächenspannung benötigt werden, besser vergleichen zu können, wurden die Kurven auf den gleichen Anfangswert $P_q(v=0\text{Hz})$ normiert. Man erkennt, daß die "exakten" theoretischen Spektren kleinere Halbwertsbreiten haben als die mit den gleichen Daten berechneten Lorentzfunktionen. Mit abnehmendem Y -Wert nähern sich die beiden Halbwertsbreiten an und bei $Y = 0.08$ beträgt der Unterschied in der Halbwertsbreite nur noch wenige Prozent. Bei den experimentell erhaltenen Leistungsspektren kann natürlich nur anhand der *Form* entschieden werden, welcher Spektrentyp vorliegt. Wie sehr sich die hier diskutierten Funktionsverläufe schon bei $Y = 0.113$ ähneln, ist in Abb. (5-9) gezeigt. Es wurde dabei an die Lorentzförmigen Daten (siehe Abb. (5-10)) die "exakte" Gleichung angepaßt (gleiche Eingabewerte für ρ , ρ' , η , η' und q , zwei Fit-Parameter — Vorfaktor und Untergrund).

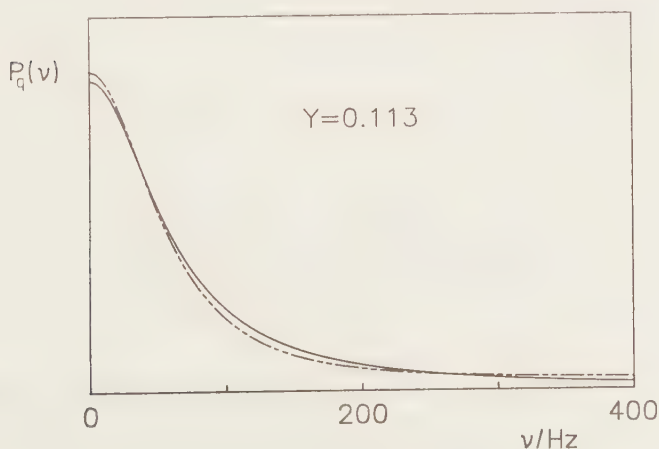


Abb. (5-9): ——— Lorentzfunktion, - - - - - angepaßte Funktion

$P_q(v)$ in willkürlichen Einheiten

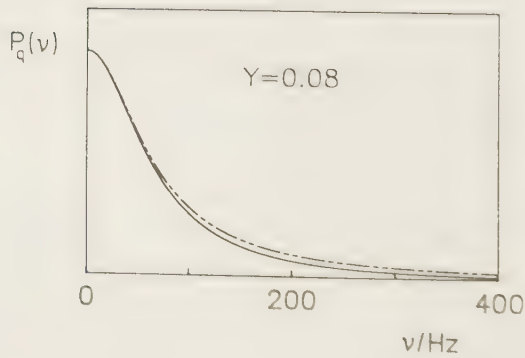
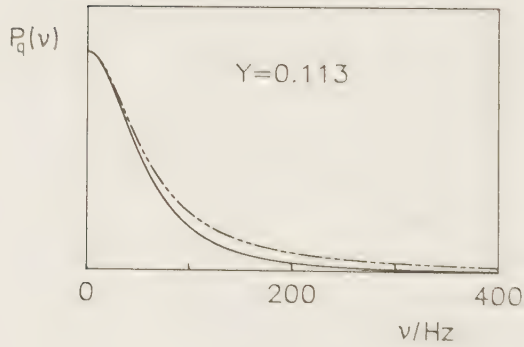
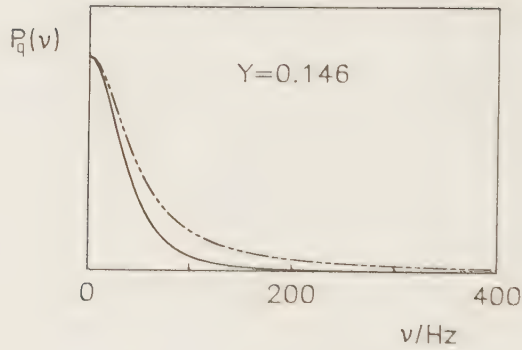


Abb. (5-10): Vergleich zwischen der aus der Hydrodynamik berechneten (—) und der entsprechenden Lorentzform (---) $P_q(v)$ in willkürlichen Einheiten

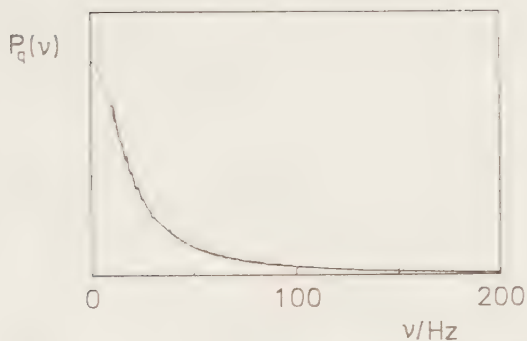


Abb. (5-11): Wasser-Dekan- C_{12}E_4 , $T=293.21\text{ K}$, $q=63243\text{ m}^{-1}$ (Datei PC12463,

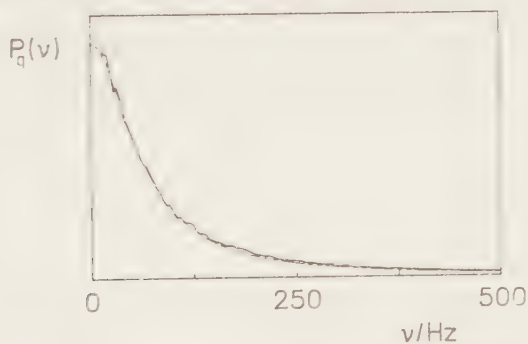


Abb. (5-12): System s.o., $T=295.10\text{ K}$, $q=34054\text{ m}^{-1}$ (Datei D12452)

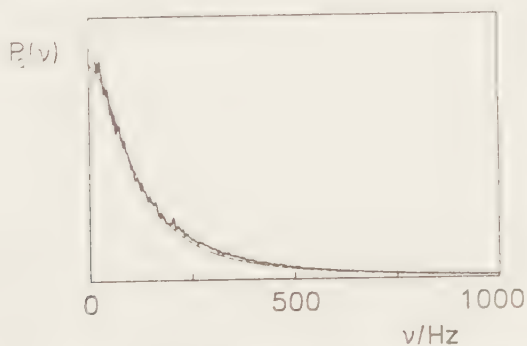


Abb. (5-13): System s.o., $T=295.28\text{ K}$, $q=43784\text{ m}^{-1}$ (Datei RD12428)

— gemessenes Leistungsspektrum, ---- berechnete Kurve

$P_q(v)$ in willkürlichen Einheiten

Anhand der experimentellen Werte kann man keinen signifikanten Unterschied zwischen beiden Spektrenformen erkennen. Die Spektren ließen sich generell besser mit einer Lorentzfunktion beschreiben. Da die "exakte" Form erst bei einem vergleichsweise höheren S_1 -Wert die gleiche Halbwertsbreite liefern würde als die Lorentzfunktion, erhält man bei der Auswertung nach Methode d systematisch zu kleine Werte der Grenzflächenspannung. Bei kleinen Y-Werten kann man diesen Fehler jedoch vernachlässigen. Bei den vorliegenden Messungen ist $\Delta\bar{\sigma}$ (zwischen c und d) selbst im ungünstigsten Fall kleiner als die Streuung der Einzelwerte ($\Delta\bar{\sigma}$ wurde aus einem Vergleich der theoretischen Halbwertsbreiten bei verschiedenen Y-Werten erhalten). Methode e würde im betrachteten Y-Bereich (siehe Abb. (4-6)) signifikant zu hohe σ -Werte liefern und wurde daher nicht zur Auswertung verwendet (Vergleich zwischen d und e in Abb. (5-2)). In Abb. (5-11) bis Abb. (5-13) sind für drei Frequenzbereiche Anpassungen einer Lorentzfunktion an die gemessenen Leistungsspektren wiedergegeben.

6 FEHLERBETRACHTUNG

6.1 Systematische Fehler

Folgende Faktoren führen zu einer Verfälschung und damit zur Fehlinterpretation der gemessenen Kapillarwellenspektren:

- Instrumentelle Verbreiterung
- Krümmung der I-g- bzw. I-I-Grenzfläche
- Homodynanteil
- falsche Einstellung der elektronischen Filter bzw. der jeweiligen Filterfunktion
- Niederfrequente Störungen

6.1.1 Instrumentelle Verbreiterung

In diesem Abschnitt soll der Einfluß der Apparatefunktion auf die Lage der Peakfrequenz $\nu_{\max}$ untersucht werden. Wie schon in Kapitel 5.2.2.1 gezeigt, wirkt sich eine Unsicherheit in $\nu_{\max}$ wesentlich stärker auf den resultierenden Wert der Grenzflächenspannung aus als ein Fehler in der Halbwertsbreite.

Bedingt durch verschiedene apparative Größen

- effektiver Durchmesser des Laserstrahls bei einer Intensität $I_{\max} / e^2$ (bei Gaußprofil)
- Größe der Meßblende (nicht ein einzelner q-Wert, sondern eine q-Wert-Verteilung im Bereich $q \pm \Delta q$ wird real betrachtet)[§]
- mechanische Vibrationen

§: i.A. ist $\Delta q_v \neq \Delta q_n$ (s. Abschn. 2.1.2), so daß die $(q \pm \Delta q)$ -Werte bei einer kreisförmigen Meßblende die Fläche einer Ellipse darstellen.

stellt jedes gemessene Kapillarwellenspektrum eine mit einer Instrumentenfunktion gefaltete Summe von Spektren dar. Diese Apparatefunktion wird von einigen Arbeitsgruppen (siehe z.B. I111I) durch ein trial-and-error-Verfahren bestimmt. Dazu wird ein bei Eichmessungen an reinen Flüssigkeitsoberflächen erhaltenes Leistungsspektrum durch Faltung des theoretischen Spektrums mit geeigneten Funktionen angenähert. Die Funktion, die zu einer optimalen Übereinstimmung führt, wird bei den eigentlichen Messungen zur Entfaltung der erhaltenen Signale verwendet. Will man jedoch die Gültigkeit der aus den hydrodynamischen Betrachtungen resultierenden Spektrengleichungen überprüfen, muß man die instrumentelle Verbreiterung aus apparativen Daten berechnen I112I.

Eine Korrektur in der Frequenzdomäne wird meist bevorzugt I21,112I. Byrne und Earnshaw I113I sind jedoch der Meinung, daß die Analyse in der Zeitdomäne wesentlich einfacher auszuführen ist. Hierzu muß gesagt werden, daß eine Interpretation niederfrequenten, nicht Lorentz-förmiger Signale anhand des Leistungsspektrums sicherlich unproblematischer ist. Rauschanteile um DC, die wegen einer möglichen Verfälschung des Spektrums durch die jeweilige Filterfunktion (siehe Abschnitt 6.1.4) elektronisch nicht vollständig unterdrückt werden dürfen, würden die Autokorrelationsfunktion stark verzerren.

Byrne und Earnshaw finden bei ihren Untersuchungen an reinen Wasseroberflächen, daß der Effekt der instrumentellen Verbreiterung für $q \leq 27000 \text{ m}^{-1}$ bei der Messung der Oberflächenspannung und für $q > 27000 \text{ m}^{-1}$ sogar generell vernachlässigt werden kann. Einige ihrer Ergebnisse sind in Tabelle (6-1) aufgeführt.

Tabelle (6-1): Einfluß der instrumentellen Verbreiterung auf σ und η (aus I113I)

$$q = 17290 \text{ m}^{-1}$$

	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$	$\eta / 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ohne Korrektur	72.30	1.61
mit Korrektur	72.61	1.07

Andere Autoren [21,111] finden ebenfalls, daß instrumentelle Größen den Wert der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung nicht signifikant verfälschen. Eine genaue Korrektur der erhaltenen Signale ist jedoch von entscheidender Bedeutung, wenn die Kapillarwellenspektroskopie zur Messung von Filmgrößen (-elastizität und -viskosität) eingesetzt wird. Monolayers bewirken eine zusätzliche Dämpfung der Kapillarwellen. Die damit verbundene Verbreiterung der Spektren kann dabei die gleiche Größenordnung wie die instrumentelle Verbreiterung annehmen [107].

In der vorliegenden Arbeit wird die Verschiebung der Maximalfrequenz anhand einer einfachen Beziehung abgeschätzt. Durch Kombination zweier Gleichungen für $v_{\max}$ bzw. $\Delta v_{\text{instr.}}$, die in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Hård und Neumann [112] (1987) angegeben werden, erhält man folgenden Zusammenhang[§]:

$$\Delta v_{\max} \approx \frac{-8.4 \cdot \Delta v_{\text{instr.}}}{D \cdot q} \quad (6-1)$$

mit $\Delta v_{\text{instr.}}$ = instrumentelle Verbreiterung
 D = Durchmesser des Laserstrahls ($\approx 2 \text{ mm}$)

Der Wert für $\Delta v_{\text{instr.}}$ wird in der vorliegenden Arbeit aus

$$\Delta v_{\text{instr.}} = \left(\frac{S_{rY} - S_{ra}}{\pi \tau_0} \right)$$

(Definition von S_{rY} und S_{ra} in Kapitel 5.2.2.1,

Definition von τ_0 in Gleichung (2-4))

ermittelt. Dabei wird Lorentz-förmiges Verhalten der Leistungsspektren angenommen ($\Delta v \sim S_r$, siehe Gleichung (5-4)).

§: betrachtet wird hier die maximale Verschiebung ($\Theta_1=0^\circ$), Hård und Neumann berechnen $v_{\max}$ und $\Delta v_{\text{instr.}}$ aus apparativen Größen

Mit $v_{\max}^2 \sim \sigma$ (siehe Gleichung (5-7)) erhält man im Falle von Aceton (Messung mit zwei Filterstufen, Abschnitt 4.5.1) das Ergebnis, daß die gemessenen Oberflächenspannungen aufgrund instrumenteller Einflüsse etwa 8% zu niedrig sind. Die tatsächlich gefundene negative Abweichung vom Literaturwert ($\approx 7\%$) kann also damit erklärt werden.

Analoge Rechnungen beim Tensidsystem ergeben Werte, die kleiner sind als die Streuung der Meßdaten ($\Delta\sigma = 3.6\%$ bei 303.89 K bzw. 1.6% bei 301.94 K, bei diesen Meßtemperaturen sind die Spektren annähernd Lorentz-förmig). Den Unterschied zu Aceton kann man vermutlich damit erklären, daß eine I-I-Grenzfläche wesentlich unempfindlicher auf mechanische Vibrationen reagiert. Wie schon in den Kapiteln 4.5.1 und 5.2.1 erwähnt, kann die instrumentelle Verbreiterung bei vertikaler Detektion deutlich reduziert werden.

6.1.2 Krümmung der I-g- bzw. I-I-Grenzfläche

Abweichungen von der Planarität einer Grenzfläche in der Nähe der Gefäßwände beruhen auf der bevorzugten Benetzung der Wand durch eine der beiden Phasen. Der Bereich, in welchem die Grenzfläche von Wandeffekten beeinflusst wird, ist proportional zur Kapillarkonstante $\sigma/g \Delta\rho$. Je größer also die Grenzflächenspannung und je kleiner die Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen ist, desto größer muß die Querschnittsfläche der Zelle sein, um einen Krümmungseffekt vernachlässigen zu können. Shih [114] findet, daß ein Innendurchmesser der Zelle von 5 cm ausreichend ist, um genaue Messungen an Wasser- und Ethanoloberflächen durchführen zu können.

Es müssen zwei Effekte betrachtet werden (siehe auch Shih [114]). Ist die lokale Ebene der Grenzfläche um den Winkel Θ_t gegenüber der planen Bezugsebene geneigt (siehe Abb. (6-1)), so gilt:

$$q_{\text{eff}} = q \cdot \cos(\Theta_t)$$

Die Verschiebung der Maximalfrequenz als Funktion des Winkels Θ_t und der daraus resultierende Fehler in der Bestimmung der Oberflächenspannung sind in Tabelle (6-2) an einem Beispiel angegeben.

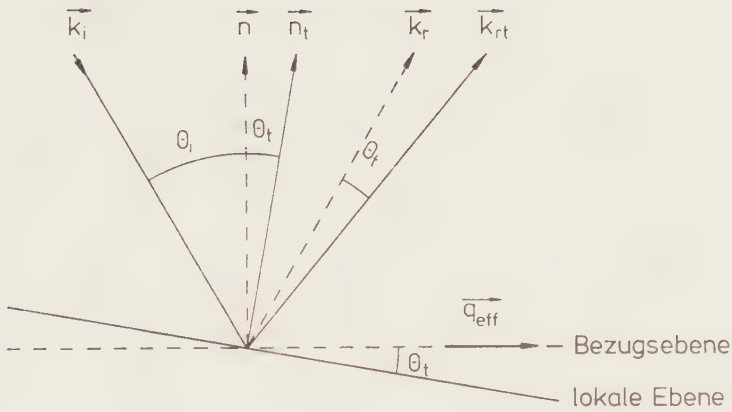


Abb. (6-1): Abweichung der lokalen Grenzfläche von der Bezugsebene

Weicht der vom Laserstrahl erleuchtete Bereich der Grenzfläche von der Bezugsebene ab, so erhält man ohne entsprechende Korrektur systematisch zu niedrige Werte für die Oberflächenspannung. Deutliche Fehler (z.B. $\Delta\sigma \approx -10\%$) entstehen aber erst bei Winkeln, die man schon mit bloßem Auge registrieren kann. Dies war bei den vorliegenden Messungen nie der Fall.

Tabelle (6-2): Betrag des effektiven Wellenvektors und daraus abgeleitete Größen
(Stoffdaten von Aceton, $T=293$ K, Bezugspunkt: $q=30000 \text{ m}^{-1}$)

$\theta_t / ^\circ$	0	5	10	20
$q_{\text{eff}} / \text{m}^{-1}$	30000	29886	29544	28191
$\nu_{\text{max}} / \text{Hz}$	4530	4504	4427	4126
$\Delta\sigma / \%$	0	-1.1	-4.5	-17.8

Ein weiterer Effekt wird dadurch hervorgerufen, daß eine gekrümmte Grenzfläche wie eine Linse wirkt (siehe Abb. (6-2)).

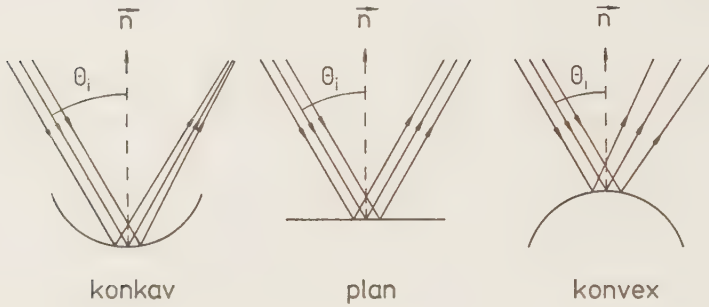


Abb. (6-2): Linseneffekt einer Flüssigkeitsoberfläche

Verwendet man zur Erzeugung des Heterodynsignals ein zusätzliches Beugungsgitter und bestimmt q aus einer Beugungsordnung und der Gitterkonstanten, so kann ein Linseneffekt zu einer drastischen Verfälschung des Ergebnisses führen (wenn das Beugungsgitter zwischen Meßzelle und Detektor angeordnet ist). Shih [114] gibt an, daß ein Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche von 30 cm eine Frequenzverschiebung von 46% verursachen kann (bei einem Laserstrahldurchmesser von 2 mm). In Tabelle (6-3) sind Korrekturformeln zur Berechnung der effektiven Gitterkonstanten aufgeführt (aus [114]).

Tabelle (6-3): Effektive Gitterkonstante bei verschieden gekrümmten Oberflächen

konkav	plan	konvex
$k_{\text{eff}} = k_0 \cos(\Theta_i) \frac{f-h}{f}$	$k_{\text{eff}} = k_0 \cos(\Theta_i)$	$k_{\text{eff}} = k_0 \cos(\Theta_i) \frac{f+h}{h}$

mit k_0 = Gitterkonstante
 Θ_i = Einfallswinkel
 f = Brennweite der Oberfläche
 h = Distanz zwischen Gitter und Oberfläche

In der vorliegenden Arbeit wird q nur aus der Distanz zwischen der Mitte der Meßblende und dem Zentrum des reflektierten Strahls ermittelt. Diese Distanz wird bei einer Fokussierung bzw. Divergenz des Laserstrahlbündels nicht verändert, so daß ein eventuell vorhandener Linseneffekt bei der Auswertung keine Rolle spielt. Bei einer starken Divergenz des reflektierten Strahls wäre jedoch der Meßbereich bezüglich des q -Wertes eingeschränkt.

6.1.3 Homodynanteil

Die Homodyndetektion liefert (bei gleichem optischen Spektrum) für Lorentz-förmige Signale eine doppelt so große Halbwertsbreite wie die Heterodyndetektion (siehe Abschnitt 2.1.3.1). In jedem realen Heterodynspektrum ist ein, wenn auch oft geringer, Homodynanteil enthalten. Um eine Fehlinterpretation der gemessenen Kapillarwellenspektren zu vermeiden, muß der Homodynterm also derart reduziert werden, daß sich daraus keine meßbare Änderung der Spektrenform mehr ergibt. Besonders wichtig ist dies natürlich, wenn die Grenzflächenspannung direkt aus der Halbwertsbreite erhalten wird, also bei Spektren, die um 0 Hz zentriert sind.

Der Homodynanteil ist umgekehrt proportional zu I_{LO} / I_S , dem Quotienten der Intensität des lokalen Oszillators und des Streulichts. Die Intensität des lokalen Oszillators I_{LO} wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe des Einfallswinkels variiert. Die maximale Intensität erhält man beim jeweiligen Winkel der Totalreflexion (ca. 71° für das System Wasser-Dekan). Zusätzlich nimmt die Streulichtintensität I_S mit zunehmendem Einfallswinkel ab (siehe Gleichung (2-7)), d.h. der Quotient I_{LO} / I_S wird größer, der Homodynanteil also kleiner. Auf die gleiche Weise sind auch Pouchelon et al. [151] vorgegangen.

Bei zwei Temperaturen wurde die Halbwertsbreite $\Delta\nu/2$ (HWHH) als Funktion des Einfallswinkels Θ_i gemessen[§]. Die Ergebnisse sind in Abb. (6-3) dargestellt. Man erkennt, daß $\Delta\nu/2$ mit der Erhöhung von Θ_i deutlich kleiner wird, was auf einen hohen Homodynanteil bei $\Theta_i < 73^\circ$ schließen läßt. Ab etwa $73-74^\circ$ bleibt $\Delta\nu/2$ innerhalb der Meßun-

§: der Winkel wurde aus der Höhenänderung des einfallenden Laserstrahls entlang der optischen Achse ermittelt (auf etwa $\pm 0.2^\circ$)

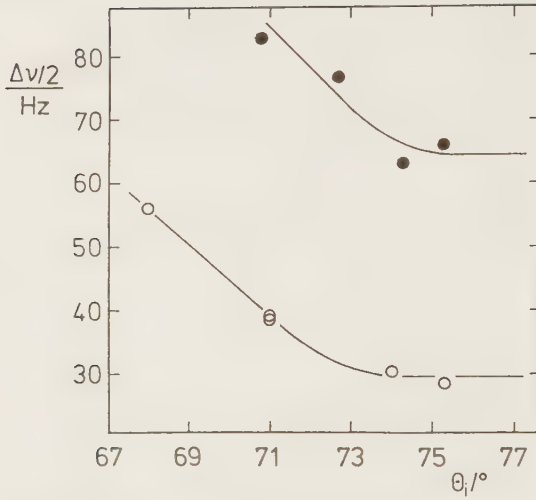


Abb. (6-3): Änderung der Halbwertsbreite als Funktion des Einfallswinkels

Wasser-Dekan- C_{12}E_4 , $q = 34054 \text{ m}^{-1}$

○ T = 293.79 K, ● T = 295.10 K

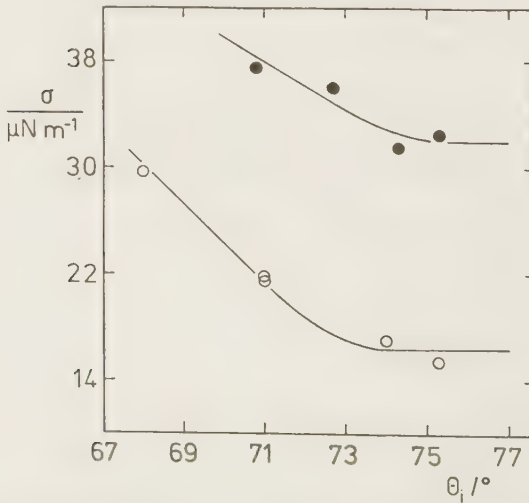


Abb. (6-4): mit den Halbwertsbreiten aus Abb. (6-3) berechnete Werte der Grenzflächenspannung

○ T = 293.79 K ($Y \approx 0.6$ für $\Theta_i > 73^\circ$)

● T = 295.10 K ($Y \approx 0.12$ für $\Theta_i > 73^\circ$)

sicherheit konstant. Dieser Winkelbereich wurde daher bei den Messungen zwischen 293.21 K und 295.28 K eingestellt.

Abb. (6-4) zeigt, welche Werte der Grenzflächenspannung man aus den in Abb. (6-3) aufgeführten Halbwertsbreiten erhalten würde (Auswertung nach Methode d, siehe Tabelle (5-1)). Dabei fällt auf, daß eine bestimmte prozentuale Änderung der Halbwertsbreite unterschiedlichen Einfluß auf σ hat. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die aus $D(S_1)$ berechnete Lösungskurve $S_1(Y)$ mit steigendem Y -Wert zunehmende positive Krümmung aufweist (siehe Abb. (2-1)). Eine relativ große Änderung von S_1 ($\sim \Delta v$, siehe Gleichung (5-2)) bewirkt daher bei $Y \approx 0.12$ nur eine kleine Änderung in Y bzw. σ .

6.1.4 Einstellung der elektronischen Filter

In Abb. (6-5) sind Spektren dargestellt, die bei sonst gleichbleibenden Bedingungen mit verschiedenen Einstellungen der Grenzfrequenz des Hochpaßfilters aufgenommen wurden (LF = low-frequency cut-off, 3 dB-Wert). Für $v_{\max} \approx 600$ Hz (LF=DC) bewirkt eine Erhöhung des LF-Wertes von 0.1 Hz bis 1000 Hz nicht nur eine deutliche Verbesserung des Signal-/Rauschverhältnisses, sondern auch eine Verschiebung von $v_{\max}$ um etwa 13% (Cursormessungen). Liegt die ursprüngliche Peakfrequenz bei ca. 1000 Hz (LF=DC), so beträgt die maximale Verschiebung etwa 6%. In einer weiteren Meßreihe mit $v_{\max} \approx 1500$ Hz wurde die Lage des Peaks nicht mehr signifikant durch die Filtereinstellung beeinflusst (vgl. Abb. (6-5)). Die beobachtete Abhängigkeit der Peakfrequenz $v_{\max}$ vom LF-Wert resultiert aus der Summe zweier Effekte:

- a) Aufgrund der Filterfunktion wird das Signal erst ab einer Frequenz oberhalb der gewählten Grenzfrequenz nahezu vollständig durchgelassen
- b) Es werden niederfrequente Rauschanteile unterdrückt, die dem interessierenden Signal überlagert sind

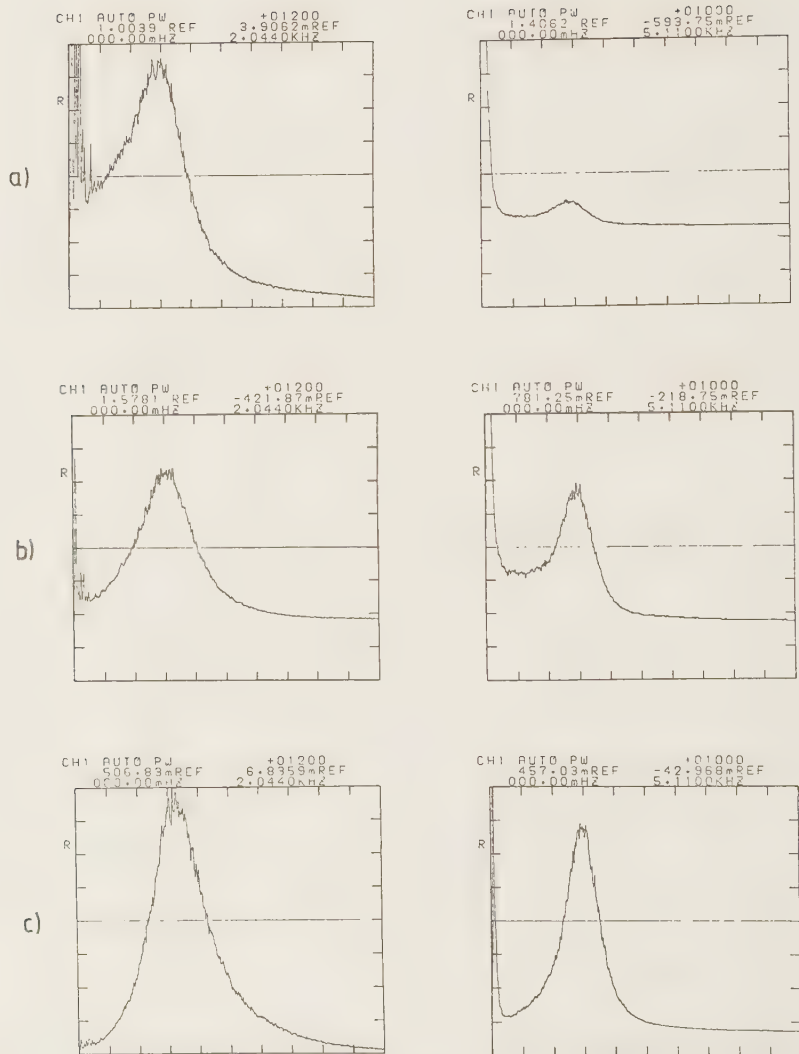


Abb. (6-5): Leistungsspektren bei verschiedenen Einstellungen des Hochpaßfilters

System Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$

links: $v_{\max} \approx 600$ Hz, rechts: $v_{\max} \approx 1500$ Hz

a) LF = 1 Hz, b) LF = 10 Hz, c) LF = 1000 Hz

Besonders bei Nutzsignalen mit flachem Peakmaximum, deren DC-Amplitude deutlich von Null verschieden ist (siehe theoretische Spektren in Abb. (2-2)), kann ein zu hoher LF-Wert eine starke Verzerrung der resultierenden Peakform und damit von $v_{\max}$ verursachen.

Bei den Untersuchungen an Oberflächen waren die Peakfrequenzen mit durchschnittlich 4000 Hz deutlich oberhalb des maximalen LF-Wertes. Leistungsspektren an I-I-Grenzflächen wurden ebenfalls bei Einstellparametern aufgenommen, bei denen eine Verfälschung des Signals aufgrund der Filterfunktion ausgeschlossen werden kann. Kam es jedoch nicht auf Absolutmessungen an, sondern wurden nur Änderungen von $v_{\max}$ betrachtet, so wurde die Einstellung so gewählt, daß der niederfrequente Anteil deutlich abgeschwächt wurde. Dies war bei den unter 4.5.2.2 aufgeführten Messungen der Fall. Der am Tiefpaßfilter eingestellte Frequenzwert lag jeweils oberhalb des vom Analysator erfaßten Frequenzbereiches. Bei den vorliegenden Messungen wurden keine höherfrequenten Störungen im kHz-Bereich beobachtet (z.B. Laserpeaks).

6.1.5 Niederfrequente Störungen

Im Leistungsspektrum auftretende Störfrequenzen können folgende Ursachen haben:

- elektrische Störsignale (100 Hz-Peak)
- Amplitudenfluktuationen der Laserintensität (einzelne Peaks zwischen DC und etwa 100 Hz)
- permanente mechanische Vibrationen

Intensitätsfluktuationen des Lasers und elektrische Störsignale haben nur einen geringen Einfluß auf die Spektrenform, da sie im Spektrum relativ scharf begrenzte Peaks ergeben, die vor der Auswertung leicht aus dem Datensatz eliminiert werden können.

Eine Untersuchung an Isopentan ergab, daß das durchströmende Thermostatwasser die Hauptquelle mechanischer Störungen darstellte. Der dadurch verursachte niederfrequente Rauschuntergrund mit von DC an abfallender Amplitude war bei der Auswertung der I-g-Leistungsspektren irrelevant, da das jeweilige Peakmaximum bei deutlich höheren Frequenzen vorlag. Er kann auch durch geeignete Filterstufen vollständig unterdrückt werden.

Kleine I-I-Grenzflächenspannungen ergeben ein günstigeres Signal-/Rauschverhältnis als Oberflächen mit großer Oberflächenspannung[§]. Zusätzlich werden Auslenkungen einer I-I-Grenzfläche stärker gedämpft ($\sim$ Summe der Bulkviskositäten).

Bei den Messungen am System Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$ zeigten die Spektren im Temperaturbereich zwischen 293.21 K und 295.28 K keine Störpeaks. Niederfrequente Rauschanteile, die bei höheren Meßtemperaturen auftraten, wurden bei den jeweiligen Anpassungen nicht berücksichtigt. Im Durchschnitt betrug der Anpassungsbereich etwa 90% des experimentell gewählten Frequenzbereichs.

Kurzzeitige Störungen spielten bei der hohen Anzahl von Summationsmittelungen ($1000 < N < 2000$) keine Rolle.

6.2 Statistische Fehler

In Tabelle (6-4) sind die relativen Fehler der Eingabedaten und die daraus je nach Auswerteverfahren resultierenden Fehler im Wert der I-I-Grenzflächenspannung aufgeführt. Unsicherheiten in den Dichtewerten wurden generell vernachlässigt, ebenso wie der Einfluß von ΔS_p auf den Wert der Grenzflächenspannung für $Y > Y_g$.

Bei den Messungen in der Nähe des Dreiphasengebietes bewirken Temperaturschwankungen von ± 0.02 K zusätzliche Unsicherheiten von ca. 2%.

§: bei den vorliegenden Messungen: $\sigma_{\text{Isopentan}} / \sigma_{\text{I-I}} \approx 5$ bis 1500

Tabelle (6-4) : Unsicherheiten der Eingabedaten (Angaben in Prozent)

$(\Delta\sigma/\sigma)_{\max}$		
(für $Y \leq Y_g$)		(für $Y > Y_g$)
$\frac{\Delta q}{q}$	= 1.3 : 1.1	1.3
$\left(\frac{\Delta \eta}{\eta}\right)$	= 1 : 1.7	0.7
$\left(\frac{\Delta S_1}{S_1}\right)$	= 1.5 : 1.7	—
$\left(\frac{\Delta S_1}{S_1}\right)$	= 0.5 : —	0.9

Bei den Messungen der Oberflächenspannungen kann man für $\overline{(\Delta\sigma/\sigma)}$ einen Wert von etwa 6% angeben. Dieser relativ große Fehler kann damit erklärt werden, daß man bei der verwendeten intensitätsschwachen Lichtquelle nur Signale bei kleinen und damit stärker fehlerbehafteten q-Werten detektieren konnte (siehe auch Tabelle (4-2)).

7 DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

7.1 Zeitverhalten der Grenzflächenspannung nach einer Störung
des Gleichgewichts

Wie in den Abschnitten 4.5.2.2.1 und 4.5.2.2.2 beschrieben, folgt die Grenzflächenspannung einer kontinuierlichen Temperaturänderung ohne meßbare Zeitverzögerung. Gehen wir von einem realistischen Wert des Diffusionskoeffizienten für nichtionische Tenside aus ($D \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) [74], so kann die Zusammensetzung der flüssigen Bulkphasen bei diffusionskontrollierten Prozessen nicht innerhalb der Meßdauer (etwa eine Minute) den jeweiligen neuen Gleichgewichtswert annehmen. Schätzt man die Diffusionszeiten aus dem einsteinischen Verschiebungsquadrat ($\overline{\Delta x^2} = 2Dt$) ab, so würde die maximale Füllhöhe innerhalb der Meßzeit von etwa 2 cm (Δx) von diffundierenden Tensidteilchen erst in über 20 Tagen durchlaufen werden. Es müssen also Vorgänge in unmittelbarer Nähe der α -Grenzfläche für das oben beschriebene Verhalten ausschlaggebend sein.

Die Eindringtiefe der Kapillarwellen ist die charakteristische Größenordnung für die Schichtdicken beider Phasen, in denen die Bulkigenschaften des Systems (Massendichte, Viskosität, meßbare Größen der Kapillarwellen) beeinflussen. Nimmt man die Eindringtiefe der Kapillarwellen ($\approx 1/q$, siehe [20]) als Mindestmaß für die Diffusionsstrecke, so erhält man aus dem Einstein'schen Verschiebungsquadrat die in Tabelle (7-1) aufgeführten Diffusionszeiten (mit $\Delta x = 1/q$).

Tabelle (7-1) Diffusionszeiten bei verschiedenen Eindringtiefen der Kapillarwellen ($1/q$) als Maß für die Diffusionsstrecke der Tensidmoleküle
(Berechnung mit $D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)

q/m^{-1}	$(1/q)/10^{-5} \text{ m}$	t/s
30000	3.3	5.4
60000	6.7	22.4

Man kann das Verhalten des Systems während einer Temperaturänderung nun so interpretieren, daß zumindest nahe der Grenzfläche schnell ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Geht man davon aus, daß sich die Zusammensetzung der wäßrigen und organischen Phase bei der geringen Einwaagekonzentration an Tensid innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches nur wenig ändert, so spielt für die durch Temperaturänderungen hervorgerufene Änderung der Grenzflächenspannung die Einstellung eines neuen Adsorptionsgleichgewichts die entscheidende Rolle.

7.2 Verlauf der Grenzflächenspannung bei Annäherung an das Dreiphasengebiet

In diesem Abschnitt wird erläutert, daß der Verlauf der Grenzflächenspannung nahe schmaler Dreiphasengebiete auch dann mit einem einfachen Potenzgesetz beschrieben werden kann, wenn die Zusammensetzung weder der eines oberen noch der eines unteren kritischen Endpunktes entspricht. An die im Temperaturbereich zwischen 293,21 K und 295,28 K erhaltenen Meßpunkte (siehe Abb. (4-5)) wurde folgende Gleichung angepaßt:

$$\sigma = \sigma_0 (T - T^*)^\mu \quad (7-1)$$

mit σ_0 und μ als Fit-Parameter. Für T^* wurde die von Kahlweit und Strey (76) bestimmte mittlere Temperatur des Existenzbereiches des Dreiphasengebietes, $T_m = (T_u + T_l)/2$, eingesetzt ($T^* = 291,15\text{K}$). Wie aus Abb. (7-1) zu entnehmen ist, wird der experimentelle Verlauf von $\sigma(T)$ auf diese Weise gut wiedergegeben. Die resultierenden Parameter-Werte sind der Tabelle (7-1) zu entnehmen. Betrachtet man in Gleichung (7-1) auch T^* als anpaßbaren Parameter, so liefert eine Anpassung mit drei Fit-Parametern (σ_0 , μ , T^*) ähnliche Parameter-Werte (siehe Tab. (7-1)). Insbesondere ist der so ermittelte T^* -Wert praktisch gleich T_m und auch die beiden Werte für den Exponenten μ sind innerhalb der Unsicherheiten dieser Anpassungen gleich. Die so erhaltenen μ -Werte sind etwas größer als der für die Annäherung an einen trikritischen Punkt erwartete Exponent ($\mu=2$). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Temperatur T_m als Bezugsgröße für die Korrelation von Grenzflächenspannungsdaten in der Nähe des Dreiphasengebietes gut geeignet ist. Es erhebt sich die Frage, ob Gleichung (7-1) auch das Verhalten anderer Systeme

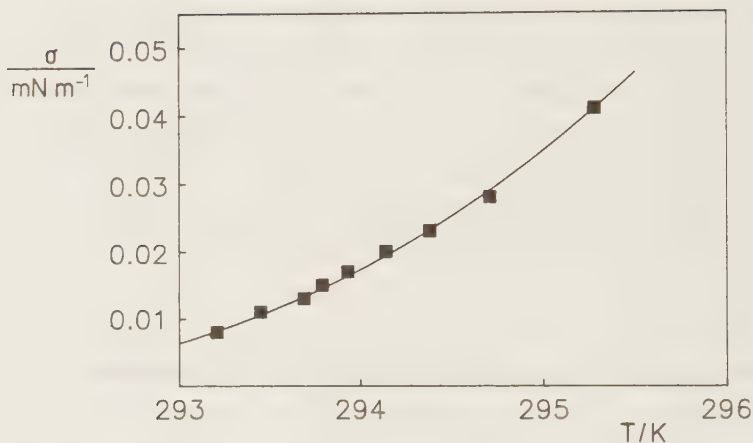


Abb. (7-1): Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur
Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$. — mit Gleichung (7-1) berechnete Kurve

Tabelle (7-1): Werte der Fit-Parameter

Anpaßparameter	$\sigma_0/10^{-3}$	μ	T^*/K
σ_0, μ	1.526	2.32 ± 0.09	$(291.15)^a$
σ_0, μ, T^*	1.796	2.24 ± 0.09	291.25 ± 1.24

(a: Vorgabe)

richtig wiedergibt. Um diese Frage zu klären, wurden die von Aveyard und Lawless [115] kürzlich (September 1986) veröffentlichten Messungen an mehreren Systemen des Typs Wasser (+NaCl)-Alkan- C_nE_m im Bereich $T > T_{min}$ in der gleichen Weise analysiert. Diese Autoren finden scharfe Minima in den $(\log \sigma)$ - T -Kurven. Die Temperatur, bei der die Grenzflächenspannung ein Minimum durchläuft (T_{min}) stimmt ungefähr mit der von Kahlweit und Strey [76] angegebenen mittleren Temperatur des jeweiligen Dreiphasengebie-

tes überein [§]. Dementsprechend wurde als Bezugstemperatur (T^*) hier $T_{\min}$ in Gleichung (7-1) eingesetzt. Dabei wird angenommen, daß sich ein eventueller Unterschied zwischen T_m und $T_{\min}$ nicht signifikant auf den Wert des Exponenten auswirkt. Das Resultat der Analyse ist in Abb. (7-2) zu sehen.

Man erkennt, daß man bei der gewählten Auftragung von $\log \sigma$ als Funktion von $\log (T - T_{\min})$ etwa parallele Geraden mit einer Steigung $\mu = 2 \pm 0.2$ erhält. Der Achsenabschnitt ist eine systemabhängige Größe, die sowohl von dem jeweiligen Tensid als auch bei gleichbleibendem Tensid vom Alkan abhängt. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte ergeben eine Gerade, die erwartungsgemäß zwischen den Systemen Wasser (+NaCl)-Oktan- $C_{12}E_4$ bzw. Wasser (+NaCl)-Dodekan- $C_{12}E_4$ liegt.

Systeme des hier behandelten Typs lassen sich also klassifizieren, wenn man als Bezugstemperatur die mittlere Temperatur des Dreiphasengebiets wählt.

Die Ergebnisse von Kim et al. [29] lassen vermuten, daß das hier beschriebene Verhalten universell ist. Bei ihren Untersuchungen an einem Mehrkomponenten-System mit anionischem Tensid (Texas No. 1) finden auch diese Autoren bei einer Auswertung gemäß Gleichung (7-1) für den Exponenten μ einen Wert von 2.2 ± 0.5 . Jedoch betrachten sie T^* als kritische Temperatur, was natürlich nur dann stimmt, wenn man einen kritischen Endpunkt durchläuft.

Nach der Theorie sollte bei Annäherung an einen kritischen Endpunkt die Grenzflächenspannung mit einem kritischen Exponenten $\mu = 1.26$ abfallen. Der bisher diskutierte Verlauf der Grenzflächenspannung bei Annäherung an ein Dreiphasengebiet kann aber eher als "quasitritisch" bezeichnet werden, da für μ generell ein Wert von etwa 2 erhalten wird. Daher wird hier die Hypothese aufgestellt, daß man zur Beschreibung der $\sigma(T)$ -Kurven zwei Bereiche betrachten muß. Nähert man sich einem schmalen Dreiphasengebiet, welches bei der gegebenen Zusammensetzung durch kritische Endpunkte begrenzt sein kann, so dominiert zunächst das quasitritische Verhalten (mit $T^* = T_m$).

§: Die Abnahme der Grenzflächenspannung wird von Aveyard und Lawless jedoch nicht mit dem Existenzbereich einer dritten flüssigen Phase korreliert.

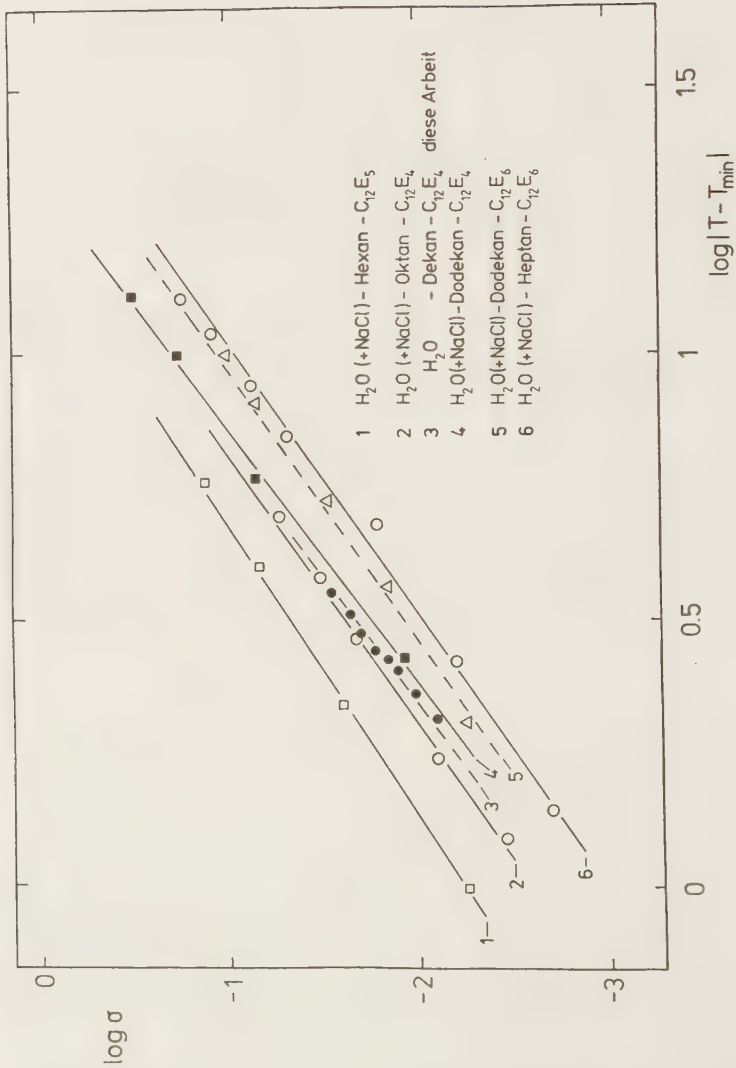


Abb. (7-2): $\log \sigma$ als Funktion von $\log |T - T_{\min}|$

Systeme 1,2 und 4-6 aus Aveyard/Lawless [115]

Bei weiterer Annäherung an einen kritischen Endpunkt ist jedoch das kritische Verhalten ausschlaggebend (mit $T^* = T_U$ bzw. T_l). Systeme mit relativ breiten Existenzbereichen des Dreiphasengebietes zeigen vermutlich nur kritisches Verhalten in der Nähe der Endpunkte.

Einen Hinweis für die Richtigkeit dieser Hypothese liefert eine qualitative Analyse der von Pouchelon et al. 1911 bei der Untersuchung des Mehrkomponenten-Systems Wasser (+NaCl)-Toluol-SDS-Butanol erhaltenen Grenzflächenspannungswerte. Der Dreiphasenbereich wird dabei durch Variation des Salzgehaltes (S) durchlaufen ($T = \text{konst.}$). Kommt man von Salzkonzentrationen oberhalb des Dreiphasengebietes, so läßt sich die dabei erhaltene $(\log \sigma) - (c_{\text{NaCl}})$ -Kurve für $S > S_{\min}$ gut beschreiben, wenn man für μ einen Wert von etwa 2 annimmt (mit $S_{\min}$ als Bezugsgröße), während für $S < S_{\min}$ (mit S_l als Bezugsgröße, die eine analoge Bedeutung wie T_l hat) ein deutlich niedrigerer Wert des Exponenten von etwa 1.2 besser geeignet ist.

Abschließend kann man sagen, daß die Analyse gemäß Gleichung (7-1) eine einfache Klassifizierung der hier betrachteten Tensidsysteme ermöglicht. Eine theoretische Erklärung für dieses Verhalten gibt es zur Zeit noch nicht, und es werden weitere experimentelle Daten für eine systematische Analyse benötigt.

Ausblick

Die Kapillarwellenspektroskopie ist eine geeignete Meßmethode, um kleine Grenzflächenspannungen (in der vorliegenden Arbeit bis $8 \cdot 10^{-3} \text{ mN m}^{-1}$) in Wasser-Öl-Tensid-Systemen nahe eines Dreiphasengebietes zu messen. Systeme, die schmale Dreiphasengebiete ausbilden können, sind wegen der dabei zu erwartenden niedrigen Werte der Grenzflächenspannung sowohl theoretisch als auch praktisch von großem Interesse. Bei dem hier untersuchten System Wasser-Dekan- C_{12}E_4 traten allerdings erhebliche experimentelle Schwierigkeiten auf. Es war eine aufwendige Probenvorbereitung erforderlich und die Lösung konnte nicht in der Meßzelle bei der jeweiligen Meßtemperatur gerührt werden, da bei einer dadurch verursachten starken Emulsionsbildung keine Messung mehr möglich gewesen wäre. Schlieren und Bläschen an der I-I-Grenzfläche erschwerten die Messung sehr kleiner Grenzflächenspannungen in der Nähe des Dreiphasengebietes. Eine Weiterführung der mit den vorliegenden Untersuchungen begonnenen Arbeitsrichtung erscheint jedoch sinnvoll.

Prinzipiell sind folgende Experimente möglich:

- 1) Messung der Grenzflächenspannungen in extrem schmalen Dreiphasengebieten und bei Annäherung an ein solches Gebiet.

Mögliche Zielsetzungen wären dabei die Bestimmung des kritischen Exponenten bei Annäherung an einen kritischen Endpunkt sowie die Überprüfung auf trikritisches Verhalten. Optimal wäre ein System, welches direkt in die Zelle eingefüllt, dort bei der Meßtemperatur gerührt werden kann und relativ schnell drei klare Phasen ausbildet. Die von Pegg et al. [116] untersuchten quasibinären Systeme des Typs Ethylen - Mischung langkettiger Alkane erfüllen zwar diese Anforderungen, sind aber nicht sehr praxisrelevant. Ein mögliches Tensidsystem wäre evtl. das Dreikomponenten-System Wasser-Heptan- C_8E_4 , in welchem Rasch [117] in letzter Zeit bei Temperaturen unterhalb des von Kahlweit und Strey (siehe Abb. (3-7)) bestimmten

Dreiphasengebietes ein im Konzentrationsbereich extrem schmales zweites Dreiphasengebiet gefunden hat. Die Entstehung dieses zweiten Dreiphasengebietes ist zur Zeit noch ungeklärt.

Für diese sich an die vorliegende Arbeit anschließenden Untersuchungen müßte eine neue zylindrische Meßzelle mit größerer Füllhöhe konstruiert werden, so daß bei einmaligem Füllvorgang die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung zwischen der mittleren und der ölreichen Phase sowie der mittleren und der wasserreichen Phase gemessen werden kann. Zusätzlich müßte die Thermostatisierung verbessert werden, da sich die Zusammensetzung der tensidreichen Phase, evtl. auch die der beiden anderen Phasen, voraussichtlich sehr stark mit der Temperatur ändert. Die bisherigen Temperaturschwankungen von etwa ± 0.02 K könnten dann schon Fehler im Wert der Grenzflächenspannung von einigen Prozenten bewirken. Außerdem wäre es wünschenswert, den Meßbereich bezüglich des q -Wertes zu erweitern, um auch die bei sehr kleinen Grenzflächenspannungen erwartungsgemäß Lorentz-förmig um 0 Hz zentrierten Leistungsspektren mit geringer Halbwertsbreite genau analysieren zu können ($\Delta\nu \sim q$, siehe Gleichung (5-3)).

2) Messung in einfachen Dreiphasensystemen mit relativ breiten Existenzbereichen der Tensidphase

Bei diesen Untersuchungen könnte u.a. die Gültigkeit der Antonow-Regel $\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$ überprüft werden, die eine Aussage über das Benetzungsverhalten der β -Phase (tensidreiche Phase) an der $\alpha\gamma$ -Grenzfläche ermöglicht. Dazu sind kurzkettige nichtionische Tenside der Reihe C_6E_m und C_8E_m geeignet.

Als Ergänzung zu den unter 1) und 2) aufgeführten Gleichgewichtsmessungen sind auch folgende Arbeitsrichtungen denkbar:

3)a) genaue Untersuchung des Zeitverhaltens nach einer Störung des Gleichgewichts bzw. bei diffusionskontrollierter Einstellung des Gleichgewichts (wenn Proben nicht equilibrierter Phasen in die Meßzelle gefüllt werden)

- b) Änderung der Dämpfungseigenschaften von Kapillarwellen nach Zugabe filmbildender Substanzen (Monoschichten auf Flüssigkeitsoberflächen oder auf einer I-I-Grenzfläche)

Diese Aufstellung zeigt, daß die vorliegende Apparatur mit entsprechenden Änderungen für eine Vielzahl verschiedenster Untersuchungen eingesetzt werden kann und daß dabei auch Untersuchungen möglich werden, die mit anderen Methoden nicht durchführbar sind.

Literaturverzeichnis

- 1 W. Thomson (Lord Kelvin), Phil. Mag. **42**, 368 (1871)
- 2 L. Grunmach, Ann. Phys. (Leipzig) **9**, 1261 (1902)
- 3 W. Nagarajan, W.W. Webb, B. Widom, J. Chem. Phys. **77**, 5771 (1982)
- 4 M.V. Smoluchowski, Ann. Phys. (Leipzig) **25**, 225 (1908)
- 5 L. Mandelstam, Ann. Phys. (Leipzig) **41**, 609 (1913)
- 6 V.G. Levich: Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall
Englewood Cliffs N.J. 1962
- 7 E.H. Lucassen-Reynders, J. Lucassen, Adv. Colloid Interface Sci. **2**, 347 (1969)
- 8 B.J. Berne, R. Pecora: Dynamic Light Scattering, John Wiley & Sons,
New York 1976
- 9 R.H. Katyl, U. Ingard, Phys. Rev. Lett. **19**, 64 (1967); *ibid* **20**, 248 (1968)
- 10 J. Zollweg, G. Hawkins, G. Benedek, Phys. Rev. Lett. **27**, 1182 (1971)
- 11 D. Langevin, M.A. Bouchiat, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **22**, 317 (1973)
- 12 I.A. McLure, I.L. Pegg, J. Mol. Struct. **80**, 393 (1982)
- 13 S. Hård, H. Löfgren, J. Colloid Interface Sci. **60**, 529 (1977)
- 14 S. Hård, R.D. Neumann, J. Colloid Interface Sci. **83**, 315 (1981)
- 15 A. Pouchelon, J. Meunier, D. Langevin, A.M. Cazabat, J. Phys. (Paris) Lett. **41**,
L-239 (1980)
- 16 A. Pouchelon, D. Chatenay, J. Meunier, D. Langevin, J. Colloid Interface Sci. **82**,
418 (1981)
- 17 D. Guest, D. Langevin, J. Colloid Interface Sci. **112**, 208 (1986)
- 18 J.C. Earnshaw, R.C. McGivern, J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 82 (1987)
- 19 H. Löfgren, R.D. Neumann, L.E. Scriven, H.T. Davis, J. Colloid Interface Sci.
98, 175 (1984)
- 20 J. Meunier, Dissertation, Paris 1971
- 21 D.I. Jon, H.L. Rosano, H.Z. Cummins, J. Colloid Interface Sci. **114**, 330 (1986)
- 22 D. Wielebinski, G.H. Findenegg, J. Phys. Chem. **88**, 4397 (1984)
- 23 K. Selcan, G.H. Findenegg, Colloid & Polymer Sci., Veröffentlichung in Vorbereitung
- 24 D.J. Shaw: Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworths, London
1970

- 25 D.J. Donahue, F.E. Bartell, J. Phys. Chem. **56**, 480 (1952)
- 26 B. Vonnegut, Rev. Sci. Instrum. **13**, 6 (1942)
- 27 H. Kunieda, J. Colloid Interface Sci. **116**, 224 (1987)
- 28 D. Chatenay, D. Langevin, J. Meunier, D. Bourbon, P. Lalanne, A.M. Bellocq, J. Dispersion Sci. Technol. **3**, 245 (1982)
- 29 M.W. Kim, J.S. Huang, J. Bock, Soc. Pet. Eng. J. **24**, 203 (1984)
- 30 P. Fotland, A. Skauge, J. Dispersion Sci. Technol. **7**, 563 (1986)
- 31 W. Greiner, H. Stock: Theoretische Physik (Band 2A: Hydrodynamik), Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M. 1984
- 32 M. Papoular, J. Phys. (Paris) **29**, 81 (1968)
- 33 J.C. Herpin, J. Meunier, J. Phys. (Paris) **35**, 847 (1974)
- 34 J.S. Huang, W.W. Webb, Phys. Rev. Lett. **23**, 160 (1969)
- 35 D. Byrne, J.C. Earnshaw, J. Phys. D: Appl. Phys. **12**, 1133 (1979)
- 36 R. Rothe: Höhere Mathematik, Teil 1, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1962
- 37 L.D. Landau, E.M. Lifshitz: Lehrbuch der theoretischen Physik (Statistische Physik, Teil 1), Akademie-Verlag, Berlin 1979
- 38 A.M. Bouchiat, J. Meunier, J. Phys. (Paris) **32**, 561 (1971)
- 39 J.W. Rayleigh, Sci. Pap. A **322**, 388 (1907)
- 40 A.A. Andronov, M.A. Leontovich, Z. Phys. **38**, 485 (1926)
- 41 R. Gans, Ann. Phys. (Leipzig) **79**, 204 (1926)
- 42 M.A. Bouchiat, D. Langevin, J. Colloid Interface Sci. **63**, 193 (1978)
- 43 J.M.H. Levelt Sengers, Pure & Appl. Chem. **55**, 437 (1983)
- 44 A.T. Forrester, R.A. Gudmundsen, P.O. Johnson, Phys. Rev. **99**, 1691 (1955)
- 45 A. Javan, E.A. Ballik, W.L. Bond, J. Opt. Soc. Am. **52**, 96 (1962)
- 46 A. Javan, W.R. Bennett, D.R. Herriott, Phys. Rev. Lett. **6**, 106 (1961)
- 47 H.Z. Cummins, H.L. Swinney, in "Progress in Optics", Vol.8, E. Wolf ed., North Holland Publishing Company, Amsterdam 1970
- 48 L. Mandel, E. Wolf, Rev. Mod. Phys. **37**, 231 (1965)
- 49 L. Mandel, E.C.G. Sudarshan, E. Wolf, Proc. Phys. Soc. **84**, 435 (1964)
- 50 H.D. Lüke: Signalübertragung, Springer-Verlag, Berlin 1985
- 51 A.J.F. Siegert, MIT Radiation Laboratory Report No. 465 (1943)

- 52 N.C. Ford, G.B. Benedek, Phys. Rev. Lett. **15**, 649 (1965)
- 53 D. Byrne, Dissertation, Belfast 1978
- 54 M. Hendrix, Dissertation, Bochum 1984
- 55 S. Hård, Y. Hamnerius, O. Nilsson, J. Appl. Phys. **47**, 2433 (1976)
- 56 C.H. Townes, in "Advances in Quantum Electronics", J.R. Singer ed.,
Columbia University Press, New York 1961
- 57 S.S. Alpert, Y. Yeh, E. Lipworth, Phys. Rev. Lett. **14**, 486 (1965)
- 58 S.S. Alpert, D. Balzarini, R. Novick, L. Seigel, Y. Yeh, in "Physics of Quantum
Electronics", P.L. Kelley, B. Lax, P.E. Tannenwald eds., McGraw-Hill Book,
New York 1966
- 59 H. Baule, Institut für Geophysik an der Ruhr-Universität Bochum, persönliche
Mitteilung, 1984
- 60 A. Schomann, Westfälische Berggewerkschaftskasse Bochum, persönliche Mit-
teilung, 1984
- 61 Angaben des Herstellers
- 62 G.M. Jenkins, D.G. Watts: Spectral Analysis and its Applications, Holden-Day
Verlag, San Francisco 1968
- 63 P.R. Bevington: Data Reduction and Error Analysis for the Physical-Sciences,
McGraw-Hill Book, New York 1969
- 64 J.H. Schulman, T.P. Hoar, Nature **152**, 102 (1943)
- 65 A.M. Bellocq, J. Biais, P. Bothorel, B. Clin, G. Fourche, P. Lalanne, B. Lemaire,
B. Lemanceau, D. Roux, Adv. Colloid Interface Sci. **20**, 167 (1984)
- 66 P.A. Winsor, Trans. Faraday Soc. **44**, 376 (1948)
- 67 R.N. Healy, R.L. Read, D.G. Stenmark, Soc. Pet. Eng. J. **16**, 147 (1976)
- 68 K. Shinoda, S. Friberg, Adv. Colloid Interface Sci. **4**, 281 (1975)
- 69 K. Shinoda, J. Colloid Interface Sci. **24**, 4 (1967)
- 70 D.H. Smith, J. Colloid Interface Sci. **108**, 471 (1985)
- 71 B. Föllner, Diplomarbeit, Bochum 1986
- 72 E. Ruckenstein, in "Surfactants in Solution", Vol. 3, K.L. Mittal, B. Lindman eds.,
Plenum Press, New York 1984
- 73 P.G. de Gennes, C. Taupin, J. Phys. Chem. **86**, 2294 (1982)
- 74 K. Shinoda, B. Lindman, Langmuir **3**, 135 (1987)

- 75 B. Widom, J. Chem. Phys. **81**, 1030 (1984)
- 76 M. Kahlweit, R. Strey, Angew. Chemie **97**, 655 (1985)
- 77 G.J.T. Tiddy, Phys. Rep. **57**, 1 (1980)
- 78 R.G. Laughlin, in "Surfactants", T.F. Tadros ed., Academic Press, London 1984
- 79 D.J. Mitchell, G.J.T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M.P. McDonald, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **79**, 975 (1983)
- 80 E.J. Staples, G.J.T. Tiddy, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **74**, 2530 (1978)
- 81 M. Kahlweit, E. Lessner, R. Strey, J. Phys. Chem. **87**, 5032 (1983)
- 82 M. Kahlweit, E. Lessner, in "Surfactants in Solution", Vol. 1, K.L. Mittal, B. Lindman eds., Plenum Press, New York 1984
- 83 S. Friberg, I. Lapczynska, Progr. Colloid Polymer Sci. **56**, 16 (1975)
- 84 S. Friberg, I. Lapczynska, G. Gillberg, J. Colloid Interface Sci. **56**, 19 (1976)
- 85 H. Kunieda, K. Shinoda, Bull. Chem. Soc. Japan **55**, 1777 (1982)
- 86 H. Kunieda, Bull. Chem. Soc. Japan **56**, 625 (1983)
- 87 R.B. Griffiths, J. Chem. Phys. **60**, 195 (1974)
- 88 M. Buzier, J.C. Ravey, J. Colloid Interface Sci. **91**, 20 (1983)
- 89 W.C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. **1**, 311 (1949)
- 90 M. Corti, C. Minero, V. Degiorgio, J. Phys. Chem. **88**, 310 (1984)
- 91 A. Pouchelon, J. Meunier, D. Langevin, D. Chatenay, A.M. Cazabat, Chem. Phys. Lett. **76**, 277 (1980)
- 92 P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A **298**, 495 (1980)
- 93 S. Radyshevskaya, N.I. Nikurashina, R.V. Mertslin, Zh. Obshch. Khim. **32**, 673 (1962)
- 94 M. Lovelett, J. Phys. Chem. **85**, 1266 (1981)
- 95 J.C. Lang, P.K. Lim, B. Widom, J. Phys. Chem. **80**, 1719 (1976)
- 96 R.L. Scott, J. Chem. Phys., zur Veröffentlichung eingereicht
- 97 B. Widom, J. Chem. Phys. **62**, 1332 (1975)
- 98 P. Leiderer, H. Poisel, M. Wanner, J. Low. Temp. Phys. **28**, 167 (1977)
- 99 J.S. Rowlinson, B. Widom: Modern Theory of Capillarity, Claredon Press, Oxford 1982, Seite 282
- 100 M. Albrecht, Diplomarbeit, Bochum 1979
- 101 D. Baumer, Dissertation, Bochum 1978
- 102 C. Tönnissen, persönliche Mitteilung, 1987

- 103 R. Rasch, persönliche Mitteilung, 1986
- 104 R. Strey, persönliche Mitteilung, 1986
- 105 J. Timmermanns: Physico-chemical constants of pure organic compounds, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1950
- 106 W.D. Harkins, G.L. Clark, L.E. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **42**, 700 (1920)
- 107 D. Langevin, J. Colloid Interface Sci. **80**, 412 (1981)
- 108 R. Aveyard, B.P. Binks, T.A. Lawless, J. Mead, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **81**, 2155 (1985)
- 109 H.W. Leidecker, J.T. Lamacchia, J. Acoust. Soc. Amer. **43**, 143 (1967)
- 110 D. Langevin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **70**, 95 (1974)
- 111 K.F. Gebhardt, T. Oolman, D. Renzow, P.J. Sell, unveröffentlichtes Manuskript
- 112 S. Hård, R.D. Neumann, J. Colloid Interface Sci. **115**, 73 (1987)
- 113 D. Byrne, J.C. Earnshaw, J. Phys. D: Appl. Phys. **10**, L-207 (1977)
- 114 L.B. Shih, Dissertation, Kent 1981
- 115 R. Aveyard, T.A. Lawless, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **82**, 2951 (1986)
- 116 I.L. Pegg, M.C. Goh, R.L. Scott, C.M. Knobler, Phys. Rev. Lett. **55**, 2320 (1985)
- 117 R. Rasch, persönliche Mitteilung, 1987

ANHANG

Tabellierte Meßergebnisse

Bei dem System Wasser-Dekan- $C_{12}E_4$ kennzeichnen die eingeklammerten Ziffern die verschiedenen Meßreihen.

WASSER - DEKAN - C₁₂E₄

Tabelle A1: Grenzflächenspannung, T = 293.21 K (2)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9982	1.0137
organische Phase	0.7299	0.9472

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	$\frac{\Delta v}{2}/\text{Hz}$
RD12481	43784	10.4 - 204	18.53
RD12482	53514	10.4 - 204	19.15
*RD12436	53514	10.4 - 204	23.49
RD12483	63243	10.4 - 204	19.10
RD12484	63243	10.4 - 204	19.78
*RD12437	63243	10.4 - 204	25.59

$$\sigma = (0.008 \pm 0.001) \text{ mN m}^{-1}$$

(* nach Meßreihe 4 heruntergekühlt)

Tabelle A2: Grenzflächenspannung, T = 293.45 K (1)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9981	1.0096
organische Phase	0.7297	0.9443

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	$\frac{\Delta v}{2}/\text{Hz}$
RD12443	43784	8.8 - 204	23.89
RD12444	53514	10.4 - 204	24.39
RD12444	53514	10.4 - 204	24.65
RD12445	63243	10.4 - 204	26.82

$$\sigma = (0.011 \pm 0.001) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A3: Grenzflächenspannung, T = 293.69 K (2)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9981	1.0055
organische Phase	0.7295	0.9415

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	$\frac{\Delta v}{2}/\text{Hz}$
RD12476	38919	10.4 - 204	28.38
RD12479	43784	10.4 - 204	27.50

Fortsetzung Tabelle A3

Datenname	$q \cdot \text{m}^{-2}$	Anpassungsbereich Hz	$\frac{\Delta q}{q} \cdot 100$
RD10479	43784	10,0 - 204	26,03
RD10478	48649	10,4 - 204	28,71
RD10477	53514	10,4 - 204	27,27
RD10480	53514	10,4 - 204	26,26

$$c = 10,013 = 1,001 \cdot \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

Tabelle A4: Grenzflächenspannung, $T = 293,79 \text{ K}$ (2)

	$\rho \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\eta \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
wässrige Phase	0,9987	1,0038
organische Phase	0,7294	0,9403

Datenname	$q \cdot \text{m}^{-2}$	Anpassungsbereich Hz	$\frac{\Delta q}{q} \cdot 100$
RD10460	34054	10,4 - 204	30,48
*RD10465	34054	10,4 - 204	27,67
RD10466	43784	10,4 - 204	30,16
RD10467	53514	10,0 - 510	30,39
RD10468	53514	10,0 - 510	34,19
RD10470	63043	10,0 - 510	38,93

$$c = 10,016 = 1,001 \cdot \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

* anderer Einfallswinkel als bei RD10460

Winkelabhängigkeit, $q = 34054 \text{ m}^{-2}$

Datenname	Anpassungsbereich Hz	$\frac{\Delta q}{q} \cdot 100$	$\theta \cdot 10^\circ$
RD10461	10,0 - 510	56,24	68
RD10463	10,4 - 204	39,22	71
RD10464	10,4 - 204	38,82	71
RD10462	10,4 - 204	30,48	74
RD10465	10,4 - 204	27,67	75,3

Tabelle A5: Grenzflächenspannung, $T = 293,93 \text{ K}$ (1)

	$\rho \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\eta \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
wässrige Phase	0,9990	1,0016
organische Phase	0,7293	0,9387

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	$\frac{\Delta v}{2}/Hz$
RD12440	34054	10.4 - 204	27.48
RD12441	34054	10.4 - 204	28.37
RD12438	43784	10.4 - 204	35.51
RD12439	53514	10.0 - 510	48.47

$$\sigma = (0.017 \pm 0.002) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A6: Grenzflächenspannung, T = 294.14 K (3)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9980	0.9982
organische Phase	0.7292	0.9364

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	$\frac{\Delta v}{2}/Hz$
RD12401	34054	8.8 - 204	30.60
RD12401	34054	11.2 - 204	31.58
RD12402	43784	8.8 - 204	43.29
RD12402	43784	10.4 - 204	44.10
RD12403	53514	10.0 - 510	58.48
* D12435	53514	10.0 - 510	58.39
+RD12411	63243	10.0 - 510	57.62
+RD12412	72973	10.0 - 510	62.39
+RD12418	72973	10.0 - 510	62.41

$$\sigma = (0.020 \pm 0.002) \text{ mN m}^{-1}$$

(* nach Meßreihe 4 heruntergeköhlt, + nach Aufheiz-/Abköhlvorgang)

Tabelle A7: Grenzflächenspannung, T = 294.38 K (2)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9979	0.9944
organische Phase	0.7290	0.9338

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	$\frac{\Delta v}{2}/Hz$
RD12471	34054	10.0 - 510	46.17
RD12472	43784	10.0 - 510	49.87
RD12474	48649	10.0 - 510	50.93
RD12475	48649	10.0 - 510	53.73

$$\sigma = (0.023 \pm 0.001) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A8: Grenzflächenspannung, T = 294,71 K (1)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9979	0.9894
organische Phase	0.7288	0.9303

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	$\frac{\Delta v}{2}/\text{Hz}$
RD12436	24324	10.0 - 510	48.11
RD12430	34054	10.0 - 510	59.86
RD12432	43784	10.0 - 510	65.92
RD12433	43784	10.0 - 510	65.41
RD12434	53514	10.0 - 510	70.20
RD12435	53514	10.0 - 510	68.11

$$\sigma = (0.028 \pm 0.002) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A9: Winkelabhängigkeit, T = 295.1 K, q = 34054 m⁻¹)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9978	0.9838
organische Phase	0.7285	0.9263

Dateiname	Anpassungsbereich/Hz	$\frac{\Delta v}{2}/\text{Hz}$	$\theta_i/^\circ$
D12450	12.0 - 1020	82.72	70.8
D12449	12.0 - 1020	76.59	72.7
D12452	12.0 - 1020	62.94	74.3
D12451	12.0 - 1020	65.81	75.3

Tabelle A10: Grenzflächenspannung, T = 295.28 K (1)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9977	0.9812
organische Phase	0.7283	0.9245

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	$\frac{\Delta v}{2}/\text{Hz}$
RD12424	34054	10.0 - 510	94.34
RD12425	43784	10.0 - 510	115.90
RD12428	43784	10.0 - 1022	115.09
RD12426	53514	10.0 - 1022	115.94
RD12427	63243	10.0 - 1022	116.44
RD12427	63243	10.0 - 1022	116.85

$$\sigma = (0.041 \pm 0.003) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A11: Grenzflächenspannung, T = 297.10 K (4)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9973	0.9583
organische Phase	0.7270	0.9096

3-Parameter-Anpassung

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	S_r	S_i
D12407	34054	24 - 2040	-0.775	-0.718
D12407	34054	112 - 2040	-0.868	-0.672
D12404	43784	112 - 2040	-0.458	-0.559
D12405	53514	100 - 5100	-0.488	-0.456

$$\sigma = (0.24 \pm 0.02) \text{ mN m}^{-1}$$

4-Parameter-Anpassung

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	S_r	S_i
D12407	34054	112 - 2040	-0.703	-0.693
D12404	43784	112 - 2040	-0.409	-0.547
D12405	53514	100 - 5100	-0.463	-0.454

$$\sigma = (0.24 \pm 0.01) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A12: Grenzflächenspannung, T = 298.09 K (4)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9971	0.9061
organische Phase	0.7262	0.8795

3-Parameter-Anpassung

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	S_r	S_i
D12408	34054	200 - 2040	-0.649	-1.157
D12411	38919	216 - 2040	-0.709	-1.073

Fortsetzung Tabelle A12

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich /Hz	S_r	S_i
D12409	43784	296 - 2040	-0.587	-0.940
D12412	48649	280 - 2040	-0.717	-0.905

$$\sigma = (0.54 \pm 0.03) \text{ mN m}^{-1}$$

4-Parameter-Anpassung

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	S_r	S_i
D12408	34054	200 - 2040	-0.548	-1.124
D12411	38919	216 - 2040	-0.555	-1.026
D12409	43784	296 - 2040	-0.477	-0.913
D12412	48649	280 - 2040	-0.664	-0.895

$$\sigma = (0.52 \pm 0.02) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A13: Grenzflächenspannung, $T = 299.05 \text{ K}$ (4)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9968	0.8942
organische Phase	0.7255	0.8696

4-Parameter-Anpassung

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	S_r	S_i
D12417	24324	152 - 2040	-0.827	-1.847
D12413	34054	160 - 2040	-0.753	-1.565
D12418	38919	200 - 5100	-0.644	-1.339
D12414	43784	300 - 5100	-0.672	-1.279
*D12415	43784	300 - 5100	-0.601	-1.261

$$\sigma = (0.85 \pm 0.05) \text{ mN m}^{-1}$$

(* andere Einstellung des Hochpaßfilters: $LF = 1 \text{ Hz}$, bei D12414: $LF = DC$)

Tabelle A14: Grenzflächenspannung, T = 300.54 K (4)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9964	0.8603
organische Phase	0.7244	0.8474

4-Parameter-Anpassung

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	S_r	S_i
D12421	24324	200 - 5100	-1.011	-2.334
D12420	34054	200 - 5100	-0.801	-1.941
* D12419	34054	100 - 5100	-0.705	-1.935
D12419	34054	200 - 5100	-0.691	-1.935
D12424	43784	400 - 5100	-0.658	-1.612
D12423	48649	600 - 5100	-0.695	-1.531

$$\sigma = (1.24 \pm 0.04) \text{ mN m}^{-1}$$

(* andere Einstellung des Hochpaßfilters: LF = 1 Hz, bei D12420: LF = DC)

Tabelle A15: Grenzflächenspannung, T = 301.94 K (4)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9960	0.8327
organische Phase	0.7233	0.8286

4-Parameter-Anpassung

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	S_r	S_i
D12426	29189	248 - 2040	-0.662	-2.512
D12427	34054	220 - 5100	-0.653	-2.367
D12428	38919	400 - 5100	-0.606	-2.203
D12429	48649	560 - 5100	-0.558	-1.962
D12430	58378	800 - 5100	-0.540	-1.784

$$\sigma = (1.72 \pm 0.05) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A16: Grenzflächenspannung, T = 303.89 K (4)

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9954	0.8016
organische Phase	0.7219	0.8071

3-Parameter-Anpassung

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	S_r	S_i
D12431	24324	256 - 2040	-0.911	-3.361
D12432	29189	260 - 5100	-0.813	-3.092
D12433	34054	140 - 5100	-0.753	-2.903

$$\sigma = (2.26 \pm 0.08) \text{ mN m}^{-1}$$

4-Parameter-Anpassung

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/Hz	S_r	S_i
D12431	24324	256 - 2040	-0.856	-3.338
D12432	29189	260 - 5100	-0.790	-3.082
D12433	34054	140 - 5100	-0.714	-2.888
D12434	43784	1000 - 5100	-0.739	-2.452

$$\sigma = (2.23 \pm 0.06) \text{ mN m}^{-1}$$

**Tabelle A17: Grenzflächenspannung bei Verdampfungseinfluß,
T = 303.89 K, $q = 34054 \text{ m}^{-1}$**

	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
wäßrige Phase	0.9954	0.8016
organische Phase	0.7219	0.8071

4-Parameter-Anpassung

Dateiname	Anpassungsbereich/Hz	S_r	S_i
D12442	300 - 5100	-0.753	-2.816
D12443	300 - 5100	-0.770	-2.935
D12444	300 - 5100	-0.760	-2.940
D12445	300 - 5100	-0.652	-2.861
D12446	300 - 5100	-0.664	-2.865
D12448	300 - 5100	-0.710	-2.831

$$\sigma = (2.30 \pm 0.08) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A18: Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit der Peakfrequenz
Aufheizen von 297.10 K bis 303.89 K (Temperaturkonstanz ± 0.02 K)
 $q = 38919 \text{ m}^{-1}$

Cursormessungen

Dateiname	t /s	T /K	$\nu_{\max}$ /Hz
D12453	0	297.10	320
D12454	63	297.46	340
D12455	323	300.18	680
D12456	673	303.26	1180
D12457	1038	303.77	1180

D12458	1770	303.86	1110
D12459	2990	303.88	1130
D12460	4928	303.89	1120

Tabelle A19: Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit der Peakfrequenz
Abkühlen von 303.89 K bis 297.10 K (Temperaturkonstanz ± 0.02 K)
 $q = 38919 \text{ m}^{-1}$

Cursormessungen

Dateiname	t /s	T /K	$\nu_{\max}$ /Hz
D12464	0	303.89	1170
D12465	602	303.65	1160
D12466	1442	302.54	1070
D12467	2522	301.00	900
D12468	3042	300.29	840
D12469	3682	299.45	750
D12470	4622	298.23	600
D12471	5142	297.64	490

D12472	5912	297.10	410
D12473	6662	297.10	360
D12474	7817	297.10	380
*D12746	14385	297.10	320

(* Einstellung des Hochpaßfilters wie bei D12453, LF = 1 Hz
bei D12464 - D12474: LF = 10 Hz)

**Tabelle A20: Zeitabhängigkeit der Peakfrequenz, Raumtemperatur, $q = 43784 \text{ m}^{-1}$
Salzzugabe (ca. 0.6 ml einer gesättigten NaCl-Lösung)**

Cursormessungen

Dateiname	t/s	$\nu_{\text{max}}/\text{Hz}$
S12401	0	660
S12403	378	640
S12406	2284	700
S12407	4069	750
S12408	6309	780
S12409	9669	860
S12410	13269	910
S12411	16869	990
S12412	20469	980
S12413	23229	1000
S12414	26349	1020

ISOPENTAN

Tabelle A21: Oberflächenspannung, $T = 293.12 \text{ K}$ (1)

$$\rho = 0.6194 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

Dateiname	q/m^{-1}	Anpassungsbereich/kHz	$\nu_{\text{max}}/\text{Hz}$	$\frac{\Delta\nu}{2}/\text{Hz}$
isop5	26757	2.12 - 20.44	3155	588
isop1	29189	2.52 - 20.44	3500	486
isop2	34054	3.20 - 9.76	4291	572
isop4	36487	3.56 - 20.44	4855	715

$$\sigma = (12.0 \pm 0.5) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A22: Oberflächenspannung, $T = 293.12 \text{ K}$ (2)

$$\rho = 0.6194 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

Dateiname	q/m ⁻¹	Anpassungsbereich/kHz	$\nu_{\max}$ /Hz	$\frac{\Delta\nu}{2}$ /Hz
isop6	26757	2.12 - 20.44	3109	495
isop7	29189	2.52 - 20.44	3455	498
isop8	34054	3.20 - 20.44	4453	621
isop9	36487	3.56 - 20.44	4980	644

$$\sigma = (12.2 \pm 0.3) \text{ mN m}^{-1}$$

ACETON

Tabelle A23: Oberflächenspannung, T = 288.38 K, eine Filterstufe

$$\rho = 0.7957 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

Dateiname	q/m ⁻¹	Anpassungsbereich/kHz	$\nu_{\max}$ /Hz	$\frac{\Delta\nu}{2}$ /Hz
RD12496	26757	2.52 - 9.68	3461	545
RD12499	29189	3.00 - 10.16	4106	589
RD12495	31622	3.52 - 10.08	4494	636
RD12497	34054	4.00 - 9.96	5031	710
RD12498	36487	4.52 - 9.88	5568	793

$$\sigma = (20.2 \pm 0.6) \text{ mN m}^{-1}$$

Tabelle A24: Oberflächenspannung, T = 293.26 K, zwei Filterstufen

$$\rho = 0.7903 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

Dateiname	q/m ⁻¹	Anpassungsbereich/kHz	$\nu_{\max}$ /Hz	$\frac{\Delta\nu}{2}$ /Hz
Ace25	19459	1.56 - 10.20	2256	493
*Ace23	~18500-20500	1.56 - 10.20	2291	205
Ace13	26757	2.52 - 10.20	3618	590
Ace14	26757	2.52 - 10.20	3666	599
Ace15	29189	3.36 - 10.20	4250	623
Ace16	34054	4.52 - 10.20	5149	1118
Ace17	36487	5.20 - 10.20	5763	972

$$\sigma = (21.6 \pm 0.7) \text{ mN m}^{-1}$$

(* Detektion in vertikaler Richtung, daher keine genaue Angabe des q-Wertes möglich, wurde nicht bei der Berechnung der Oberflächenspannung berücksichtigt)

Bei Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg möchte ich mich sehr herzlich für die interessante Themenstellung und die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich für sein Interesse und die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. G. Bergmann möchte ich ebenfalls für sein gezeigtes Interesse danken.

Weiter danke ich den Meistern der Zentralwerkstätten, besonders den Herren D. Sojka und M. Seth, und ihren Mitarbeitern sowie den Abteilungsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere Herrn J. Masuch.

Bei meinem Freund Joachim möchte ich mich für seine Hilfe bei der Fertigstellung des Manuskriptes bedanken.

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danke ich für die Bereitstellung der erforderlichen Mittel im Rahmen der Forschungsförderung mit den Förderungskennzeichen IVB4 103 08585 und IVB4 103 01787.

LEBENS LAUF

Dorothy Wielebinski

24.9.1958	in Velbert geboren
1965 – 1968	Besuch der Grundschule in Velbert
1968 – 1977	Besuch des Nikolaus-Ehlen-Gymnasiums in Velbert
18.6.1977	Abitur
WS 1977/78	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
31.3.1980	Vordiplomprüfung
Dezember 1982 – November 1983	Diplomarbeit: "Messungen von Grenzflächenspannungen in flüssigen Mehrphasensystemen nach der Wilhelmy-Methode"
19.11.1983	Diplomprüfung
seit Dezember 1983	Doktorarbeit
seit 1.11.1984	Wiss. Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II

